

## エチレンの光化学反応におけるRydberg状態の研究

～第一原理計算によるダイナミクスと光イオン化スペクトルについて～

(スタンフォード大学) ○森 俊文、Todd J. Martínez

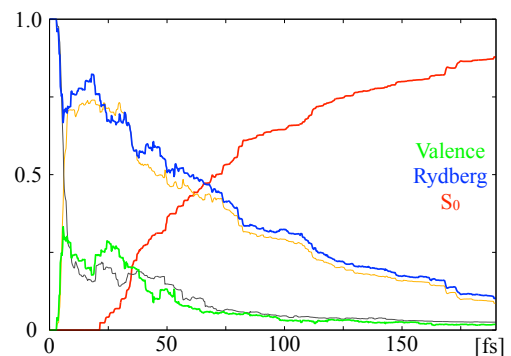
エチレンの  $\pi \rightarrow \pi^*$  光励起からの超高速失活過程は、光化学反応の最も簡単な例であり、その反応機構およびダイナミクスを理解することは、他のより複雑な光化学反応を調べる基礎としても、非常に重要である。これまでに、実験・理論の両面からこの光反応に関する研究が数多くなされてきており、現在ではその反応機構は大まかには理解されているといえる。一方で、反応のダイナミクスの理解は依然として十分とは言えない。特に、複数の電子状態間の遷移過程 ( $\pi\pi^*$ 励起状態の下に存在する(3s-)Rydberg状態の役割)、競合する反応経路の優先順位 (複数ある失活過程のうちどれが主か)、などは明らかになっていない。これに対して、従来の (CASSCF法を用いた) ダイナミクスの手法では、複数の電子励起状態を定性的にも正しく記述出来ないため、これらの問題を扱うことは出来なかった。そのため、より精度の高い電子状態理論を用いて反応のダイナミクスを扱う手法の開発が必要とされている。

本研究ではそのような高精度な電子状態理論を反応ダイナミクスの研究に適用する手法の開発と、それを用いたエチレンの反応ダイナミクスの研究を行った。具体的には、まず摂動論を用いて動的電子相関をCASSCF法に取り込むMS-CASPT2法に着目し、これによって非断熱遷移過程を記述する上で必要となる非断熱カップリングを、MS-CASPT2法によって解析的に計算する手法を開発した。

$$\left\langle \phi_i^{\text{MSPT2}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} \right| \phi_j^{\text{MSPT2}} \right\rangle \equiv \sum_{M,N}^{\text{CAS st.}} (E_j - E_i)^{-1} u_M^i u_N^j \frac{\partial H_{MN}^{\text{eff}}}{\partial \mathbf{R}_a} + \sum_{M,N}^{\text{CAS st.}} u_M^i u_N^j \left\langle \phi_M^{\text{CAS}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} \right| \phi_N^{\text{CAS}} \right\rangle$$

これを、核の波束も同時に扱うことを可能にした第一原理分子動力学法の一つである ab initio multiple spawning (AIMS)法と組み合わせた。このAIMS-MS-CASPT2法を用いてエチレンの光反応のダイナミクスを調べた。さらに、この結果から求められる波動関数を用いて、光電子スペクトルの計算も行った。

まず、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起後の励起状態の時間変化、特にRydberg状態の割合と、基底状態への減衰

図1:  $\pi\pi^*$ 励起後の状態の割合の時間変化

過程を調べた(図1)。この結果、全体の30%ほどの波束が初期の10 fs程度の間で一度Rydberg状態に移ること、またその波束は50 fs以内にはほぼ $\pi\pi^*$ 状態に戻ることが分かった。また、ここから得られた励起寿命は $90 \pm 10$  fsであるが、これは実験値( $\cong 50$  fs) [1,2]とよく合っていると見える。

次に、励起後の構造変化について調べた。特に、この系のようにフェムト秒オーダーでの緩和の際に重要となる、ポテンシャル面の円錐交差を特徴付ける座標としての、pyramidalizationとhydrogen migration座標の時間変化について調べた[3]。その結果、pyramidalizationはC=C周りのねじれの後ではなく、ねじれと同時に徐々に起こること、またhydrogen migrationは

pyramidalizationに付随してある程度は進行するが、水素原子が片方の炭素原子からもう片方の炭素原子に移るethylidene構造[4]はほとんど現れないことが分かった。

最後に、ダイナミクスの結果得られた波動関数をもとに、光電子スペクトルの計算を行った(図2)。その

結果、3.5 eV辺りに、Rydberg状態を含まないダイナミクスでは見られなかった、強度が強く、幅の狭いスペクトルが現れた。これは、valence状態と比べRydberg状態の波動関数が広がっていることから、容易にRydberg状態からの光イオン化であると説明できる。また、これにより、本手法からこういった実験と直接比較出来る量を求められるということが示された。

本講演ではさらに、従来のCASSCF法や、MS-CASPT2法と同じく動的電子相関を扱えるMRCI法での結果も用いて、ポテンシャルエネルギー面の精度が反応のダイナミクスに与える影響についても議論する。

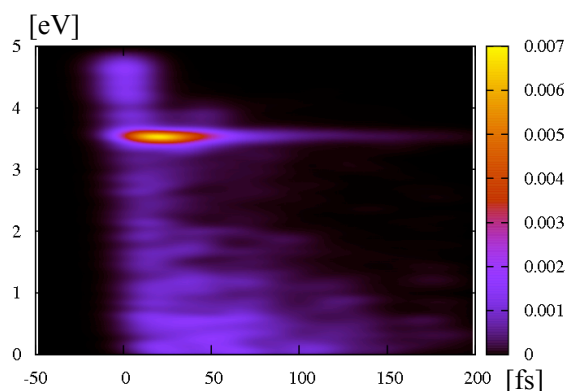


図2：光電子スペクトル

[1] V. Stert *et al.*, Chem. Phys. Lett. 388, 144 (2004)

[2] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuss, W. E. Schmid, J. Phys. Chem. A 112, 7514 (2008)

[3] B. G. Levine, J. D. Coe, A. M. Virshup, T. J. Martinez, Chem. Phys. 347, 3 (2008)

[4] M. Barbatti, J. Paier, H. Lischka, J. Chem. Phys. 121, 11614 (2004)