

## 3P113

### 強レーザー場によるエチレン分子の解離過程の理論的研究

(新潟大院・自然<sup>1</sup>, 大阪府立大院・理<sup>2</sup>, 東北大院・理<sup>3</sup>, 新潟大・理<sup>4</sup>)

○青木 龍太郎<sup>1</sup>, 伊藤 悠太<sup>1</sup>, 小関 史郎<sup>2</sup>, 藤村 勇一<sup>3</sup>, 島倉 紀之<sup>4</sup>

#### 1. 序論

近年、強レーザー場 ( $2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ , 800nm, 42fs) によって炭化水素のほとんどの化学結合が切れる新しいタイプの解離反応が見いだされた。Kong らの論文[1]では、メタン、エチレン、*n*-ブタン、1-ブテンが多光子吸収(15eV 前後の励起エネルギー)で超励起状態に励起してから解離し、 $\text{H}(n=3 \rightarrow 2)$ 、 $\text{CH}(A^2\Delta, B^2\Sigma^-, C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ 、 $\text{C}_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ の蛍光を観測したことが報告されている。超励起状態とはイオン化エネルギーよりも高いエネルギーを持つ励起状態である。

メタンについては解離経路も調べられている[1]。本研究はエチレン分子に対して非経験的分子軌道法を用いて、解離機構を理論的に解明することが目的である。励起状態には Mulliken[2]の言う Charge resonance state が関係している可能性がある。Charge resonance state とは、励起状態のなかで結合距離が伸びると遷移モーメントが大きくなる状態である。今回の発表は CASSCF 法を用いて垂直励起エネルギー、遷移モーメントの大きい状態の平衡点、LIIC に沿ったポテンシャルエネルギーを計算した結果を報告する。

#### 2. 計算方法

エチレン分子の基底状態は点群  $D_{2h}$  で計算した。基底関数は cc-pVDZ を用いた。CASSCF 法で基底状態の平衡点を求めた。また、CASSCF 法により、基底状態からの垂直励起エネルギーを計算した。活性空間としては炭素原子と水素原子の原子価軌道からなる分子軌道を選び、12 電子 12 軌道(12,12)を考えた。実験[3]でエチレン分子に与えている垂直励起エネルギーは 15eV 程度であるので、考慮する状態は基底状態から垂直励起エネルギーで 15eV 以下の励起状態と基底状態の合計 17 状態とした。

考慮した 17 状態の中に大きな遷移モーメントをもつ状態が 7 状態見つかったので、その 7 状態の平衡構造を点群  $C_{2v}$  のもと CASSCF(12,12)法で求めた。また、基底状態の平衡点において垂直励起した点から励起状態の平衡点までのポテンシャルエネルギーを LIIC に沿って計算した。

#### 3. 計算結果

点群  $D_{2h}$  において CASSCF(12,12)法で求めたエチレン分子の基底状態の平衡構造を図 1 に示す。2 原子間に示してある数字は結合長(Å)を、3 原子間(H1C1H2、C1C2H3)に示してある数字は角度(degree)を表す。また、各原子上に示した数字は原子の電荷である。

基底状態の平衡点における各励起状態の垂直励起エネルギーを表 1 に示す。

表 1 から垂直励起エネルギーの計算値は実験値と比較すると 2eV ほどの差がある。CASSCF(12,12)法で一価カチオンの基底状態を計算し、第一イオン化エネルギーを求めたところ 11.54eV であった。よって、これより垂直励起エネルギーが高い状態は超励起状態であると考えられる。表 1 から、超励起状態の中で遷移モーメントが大きい状態は第 9 励起状態、第 10 励起状態、第 14 励起状態、第 15 励起状態、第 16 励起状態の 5 状態であることがわかる。

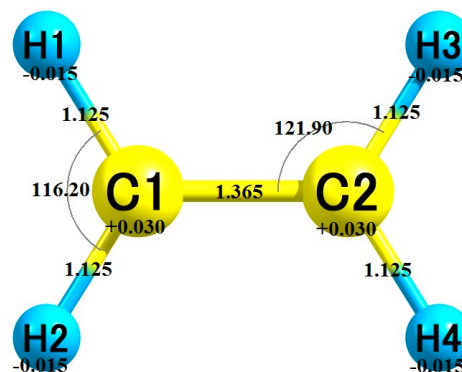


図 1 基底状態の平衡構造

第 15 励起状態および第 16 励起状態の平衡構造を図 2 と図 3 に示す。第 15、16 励起状態の平衡構造を基底状態の平衡構造と比べると、C-H、C-C間の結合長は伸び、H-C-H 間の角度  $\delta(\text{HCH})$  は第 15 励起状態では広がり、第 16 励起状態では狭まる結果となった。

残りの超励起状態で遷移モーメントの大きい 3 状態の平衡点は現在見つかっていない。第 15 励起状態および第

16 励起状態に励起した後、平衡点までのポテンシャルエネルギー図などは当日発表する。

今後は、引き続き平衡点の探索を行うと共に、平衡点の見つかっている状態と遷移モーメントの大きい状態との conical intersection の探索、解離に有効な反応座標を選び、反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー図から、解離経路について調べる予定である。

表 1 励起エネルギーと遷移モーメント。左端の番号の欄は基底状態を 0 として垂直励起エネルギー順に励起状態に番号をつけた。電子状態の欄には点群  $C_{2v}$ ,  $D_{2h}$  における各状態の表現を示した。励起軌道は点群  $D_{2h}$  での励起に関するおもな分子軌道。垂直励起  $E$  の単位は eV。遷移モーメントの単位は D。実験値[4]の単位は eV。

番号	電子状態( $C_{2v}$ )	電子状態( $D_{2h}$ )	励起軌道	垂直励起 $E$	遷移モーメント	実験値[4]
0	$1^1A_1$	$1^1A_g$				
1	$1^1B_1$	$1^1B_{3u}$	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (4a_g)^1$	8.895	-0.5015	7.11
2	$1^1A_2$	$1^1B_{1g}$	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (2b_{2u})^1$	9.211	0	7.80
3	$2^1A_1$	$1^1B_{1u}$	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	9.483	3.777	7.66
4	$2^1A_2$	$2^1B_{1g}$	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	9.709	0	
5	$2^1B_1$	$1^1B_{2g}$	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (3b_{1u})^1$	9.845	0	7.90
6	$3^1B_1$	$2^1B_{2g}$	$(3a_g)^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	10.91	0	
7	$1^1B_2$	$1^1B_{3g}$	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (4a_g)^1$	11.73	0	
8	$3^1A_2$	$1^1A_u$	$(1b_{3u})^1 \rightarrow (2b_{3g})^1$	11.88	0	
9	$2^1B_2$	$2^1B_{1u}$	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (2b_{2u})^1$	13.06	-3.689	
10	$3^1A_1$	$1^1B_{2u}$	$(1b_{3g})^1 \rightarrow (3b_{1u})^1$	13.09	3.408	
11	$4^1A_2$	$2^1A_u$	$(1b_{2u})^1 \rightarrow (1b_{2g})^1$	13.77	0	
12	$4^1A_1$	$2^1A_g$	$(1b_{3u})^0 \rightarrow (1b_{2g})^2$	13.82	0	
13	$5^1A_1$	$3^1A_g$	$(3a_g)^1 \rightarrow (4a_g)^1$	14.07	0	
14	$3^1B_2$	$2^1B_{2u}$	$(3a_g)^1 \rightarrow (2b_{2u})^1$	14.22	2.251	
15	$6^1A_1$	$3^1B_{1u}$	$(3a_g)^1 \rightarrow (3b_{1u})^1$	14.53	-2.525	
16	$4^1B_2$	$3^1B_{2u}$	$(1b_{2u})^1 \rightarrow (4a_g)^1$	14.82	-3.637	

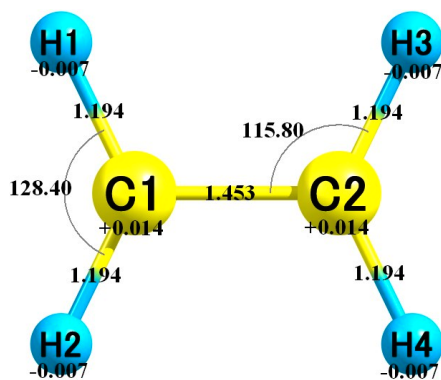


図 2 第 15 励起状態の平衡構造

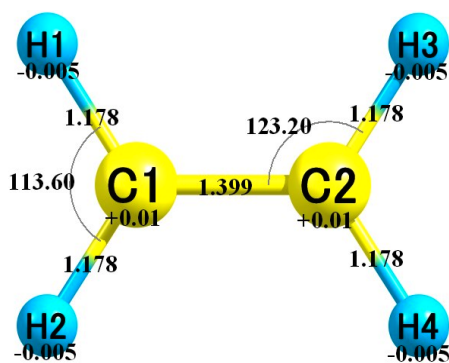


図 3 第 16 励起状態の平衡構造

#### 【参考文献】

- [1] F. Kong, Q. Luo, H. Xu, M. Sharif, D. Song, and S. L. Chin, *J. Phys. Chem.*, 125 (2006) 133320
- [2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 20
- [3] K. Liu, D. Song, and F. Kong, *Laser Physics.*, 19 (2009) 1640
- [4] R.J. Sensio, and B.S. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 137
- [5] Koutayba Alnama, Séverine Boye, Stéphane Douin, Fabrizio Innocenti, John O'Reilly, Anne-Lise Roche, Niloufar Shafizadeh, Lucia Zuin, Dolores Gauyacq, *PCCP.*, 6 (2004), 2093