

2P056

Propanol のイオン化解離ポテンシャルエネルギー曲面 に対する電場影響の理論的解析

(大阪府立大学院・理¹、東北大院・理²)

後藤綾美¹、松下武司¹、小関史朗¹、河野裕彦²

[序]

我々はこれまでに、二酸化炭素の強レーザー場によるイオン化解離の研究を目的としてポテンシャルエネルギー曲面を構築し、波束を用いた動力的考察を行ってきた^{1),2)}。その応用として、ethanol のイオン化解離過程についても報告した³⁾。本研究は、これらの研究シリーズの第3段であり、複数のCC結合のイオン化解離過程の相違を明らかにするための例として propanol を取り上げた。今回、強レーザー場による2つのCC結合とCO結合のイオン化解離過程の相違を理論的に明らかにしたので報告する。

[計算方法]

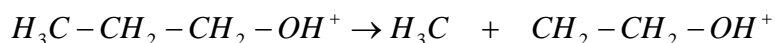
MCSCF(13,11)/TZV(2d,p)法によって行った。active space には2つのCCおよび、OH,CO結合の結合性軌道と反結合性軌道、酸素原子上の2つの孤立電子対軌道、及びMCSCFの繰り返し計算中に混じる3つの軌道も含めた。求めたMCSCF軌道を用いて電場中の電子状態をCI法により見積もった。全て計算は量子化学計算プログラム GAMESS⁴⁾を用いて実行した。

[結果・考察]

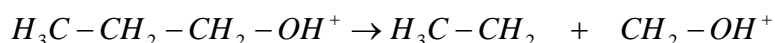
(1) 正イオン：一次元経路

正イオンの安定構造は C_s 対称性を保持した場合、H-C-C-C-O-H 骨格が all trans 配置にある場合が最も安定である。この場合、酸素の孤立電子対(a")から電子が抜けた状態が基底状態(A")となる。しかしながら、この構造は虚数振動モードを有し、対称性を崩した構造が最安定となる。以下に考察する3つの解離経路を示す。

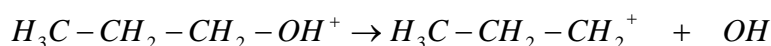
- ・ (経路1)末端 C-C 結合解離経路



- ・ (経路2)中央 C-C 結合解離経路



- ・ (経路3)C-O 結合解離経路



ここで、末端 C-C、中央 C-C の解離経路の途中で A'' - A'間において conical intersection が現れる。従って、O-H の回転を起こして解離する経路が起こりやすいと考えられる。

(2) 正イオン：二次元経路

C₂-C₃-O-H 角度を 0 度から 180 度に変化させた二次元ポテンシャルエネルギー曲面を構築した。

経路 1 ではポテンシャル形状は大きく変化しないが、経路 2 では大きく変化した。また、経路 3 ではほとんど変化しないことから、一次元的な考察で十分であることが明らかになった。

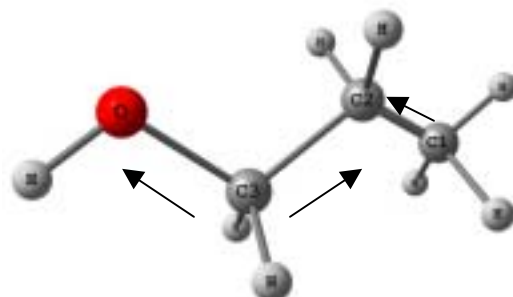


図 1 O-H 角度 - 0 度の場合
(矢印はかける正電場の向き)

(3) 正イオン：二次元経路 電場をかけた場合

電場存在下での検討を行った。電場をかける向きは、図 1 に示してあるように解離する結合に平行作用させた。その電場の強さは ±0.05(a.u.)である。

図 2 に経路 3 (CO 結合解離)に沿うポテンシャルエネルギー曲線を示した (C₂-C₃-O-H 角度は 60 度)。どの角度でも同様な形状を示すことから、二面角依存性は小さい。経路 1・2 については当日発表する。

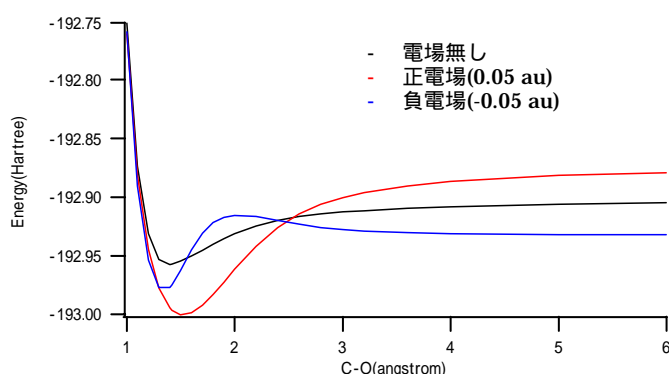


図 2 . C-O 結合解離に沿うポテンシャルエネルギー曲線 .

O-H 角度は 60 度

[参考文献]

- [1] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, and Y. Fujimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8019(2003).
- [2] H. Kono, Y. Sato, N. Tanaka, T. Kato, K. Nakai, S. Koseki, and Y. Fujimura, *Chem. Phys.*, **304**, 203(2004).
- [3] 分子構造討論会 2005, 予稿集 1B16 参照
- [4] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A., Jr. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347(1993).