

エチレンにおける非断熱遷移に関する理論的研究

(前橋工大・共通) 中島徹

【序】エチレン分子は planar 構造において基底状態(G 状態)から ${}^1B_{1u}$ 状態(V 状態)へ光励起され、炭素間二重結合部においてねじれを中心とした運動を始める。その後、 $2{}^1A_g$ 状態(Z 状態)や ${}^1B_{3u}$ 状態(R 状態)とのポテンシャルエネルギー曲面の交差・近接の影響を受けながら、脱励起や水素分子・水素原子脱離反応を起こす。特に、基底状態への脱励起(非断熱遷移過程)に関しては電子状態計算から得られたポテンシャルエネルギー面と断熱相互作用項に基づいた検討がおこなわれており、エチレン分子の炭素間結合部分が 90 度ねじれた構造付近での他の励起状態(Z 状態)への遷移が脱励起の主原因であることが示唆されている。しかし、エチレンの光異性化機構の詳細な解明のためには、V 状態上でねじれ運動している段階においてポテンシャルエネルギー曲面交差を起こす R 状態などの励起状態や基底状態への直接的な非断熱遷移過程を総合的に取り扱い、遷移確率などを見積る必要があると考えられる。

本研究では、非経験的分子軌道計算によって求められたポテンシャルエネルギー曲面や電子状態間の非断熱相互作用項を用いて、主にねじれ運動に起因する非断熱遷移の確率を動力学計算から見積り、エチレン分子における V 状態から基底状態への脱励起機構の解明をおこなう。

【方法】電子状態計算)AUG-cc-pVDZ(Dunning's correlation consistent double-zeta basis sets with one diffuse function of each function type) を基底関数系として用いた。炭素原子の 1s 軌道の電子を除いた 12 電子を 12 軌道に配置した CASSCF 法を用いて D_{2h} 対称性下で基底状態の最適化構造を求めた。炭素間結合距離と炭素間二重結合に関するねじれ角を反応座標にとり、その他の分子内部座標を先に得られた最適化構造の値に固定して D_2 対称性下で同じ重みでの四状態平均 CASSCF 計算によって G-, Z-, R-, V 状態に対するポテンシャルエネルギー曲面を求めた。また、V 状態と G-, R-, Z 状態間の非断熱相互作用行列要素を同じ重みによる二状態平均 CASSCF 波動関数を用いて計算した。さらに、基底状態に対しては CASSCF 波動関数によって、他の励起状態に関しては基底状態に対する CASSCF の結果得られた一電子軌道を用いた CI 波動関数を用いて振動解析をおこなった。

(動力学計算)電子状態計算で得られた結果(反応座標に沿った平衡構造、ポテンシャルエネルギー曲面、基準振動)を基に反応面ハミルトニアンを構成し、動力学計算に用いる。状態間の遷移に関しては非断熱相互作用項を用いた多状態ポテンシャル面における量子動力学計算をおこなって遷移確率を求める。

【結果と考察】計算から得られた基底状態の平衡構造における V 状態への垂直励起エネルギーは 8.97eV であり、実験値と比較して約 1eV 程高い値であった。ポテンシャルエネルギー曲面からエチレンは V 状態に励起された後、ねじれ運

動だけではなく炭素間結合の伸長運動も同時におこる。ねじれ運動が進むにつれて V 状態上の安定構造における炭素間結合距離は縮小に転じる。V 状態における最適化構造はねじれ角が 90 度になったときであることがわかる。(Fig. 1) ねじれ運動が進むにつれて、V 状態は R 状態とねじれ角 40 度辺りでポテンシャルエネルギー曲面の交差を起こし、ねじれ角 90 度付近において V 状態は Z 状態とほぼ等しいエネルギー値をとるようになる。

非断熱相互作用項に関しては、V-G 状態間については全体的に小さいので基底状態への直接的な脱励起の遷移確率は小さい。一方、R-V 状態間にはエネルギーポテンシャル面が交差するところで局所的な非常に大きなカップリングが存在する(最大で V-G 状態間の 400 倍程度)ので R 状態経由の遷移過程を考慮する必要がある。Z-V 状態間に関してはねじれ角 90 度辺りで大きなカップリング(最大で V-G 状態間の数倍程度)が存在するので従来から言われている脱励起機構も重要な過程と考えられる。(Fig. 2) 他詳細は当日発表する。

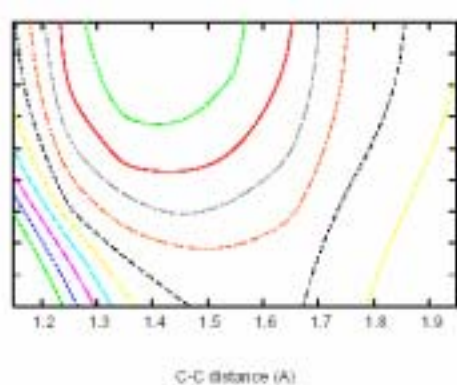


Fig.1 V 状態のポテンシャル曲面

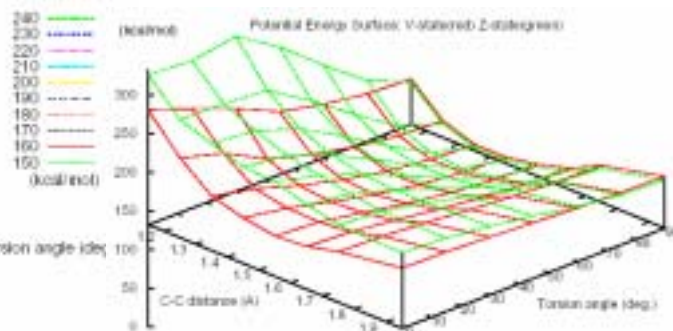


Fig.2(a) V-Z 状態のポテンシャル曲面

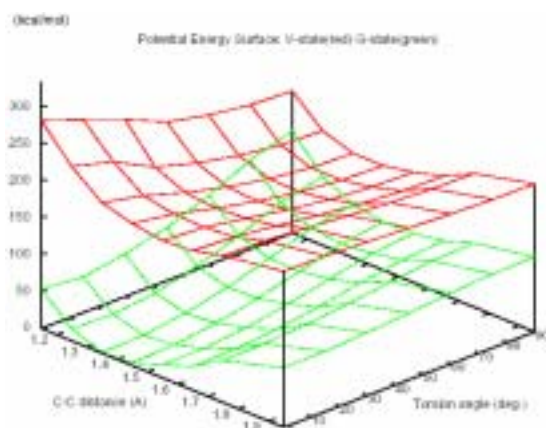


Fig.2(b) V-G 状態のポテンシャル曲面

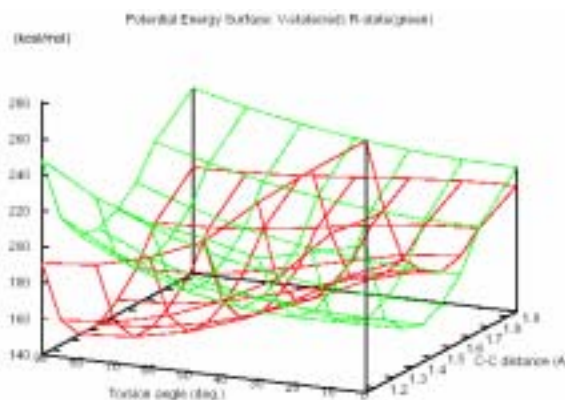


Fig.2(c) V-R 状態のポテンシャル曲面

- 参考文献 I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **83**, 2348 (1983)
 B. A. Balko *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **97**, 935 (1992)
 J. J. Lin, *J. Chem. Phys.* **113**, 9668 (2000)