

## 時間分解光電子分光による CO<sub>2</sub> の真空紫外域光解離ダイナミクス (2) : Ab initio 計算

Vacuum-ultraviolet photodissociation dynamics of CO<sub>2</sub> by time-resolved photoelectron spectroscopy (2): Ab initio calculations

京大理<sup>1</sup>、ミュンヘン工科大学<sup>2</sup>

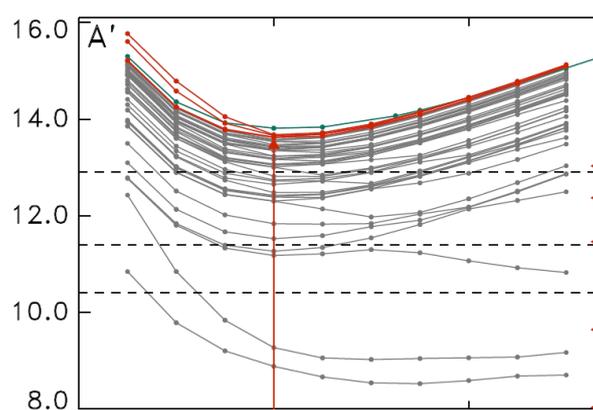
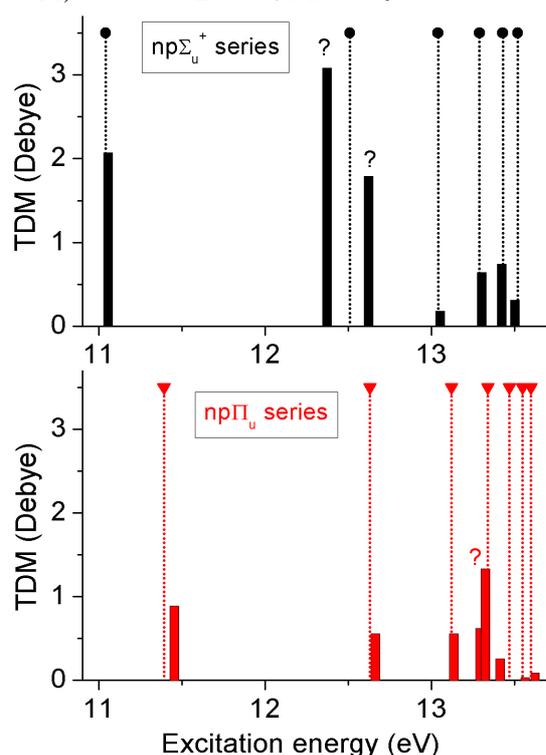
○足立 俊輔<sup>1</sup>、Sergy Yu. Grebenschikov<sup>2</sup>、佐藤 元樹<sup>1</sup>、鈴木 俊法<sup>1</sup>

Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Tech. Univ. Muenchen<sup>2</sup>

○Shunsuke Adachi<sup>1</sup>, Sergy Yu. Grebenschikov<sup>2</sup>, Sato Motoki<sup>1</sup>, Toshinori Suzuki<sup>1</sup>

E-mail: adachi@kuchem.kyoto-u.ac.jp

CO<sub>2</sub> の光解離は、これまで最も多く研究されたフラグメント化過程の 1 つであるが、O<sub>2</sub> の直接生成チャンネル(CO<sub>2</sub>→C+O<sub>2</sub>)の存在がフラグメントイオンの VMI 測定から明らかになる[1]など、今なおホットな研究対象である。我々は 90nm 真空紫外パルス[2]を用いた時間分解光電子分光により、CO<sub>2</sub> の光解離反応ダイナミクスの観測に成功した[3]。その結果、大部分(90%)の CO<sub>2</sub> 分子は励起後速やかに(<1ps)解離する一方、一部(10%)の分子は非常に長い時間励起状態に留まることが分かった。一方、時間分解光電子スペクトルの形状やその経時変化を理解するには、何らかの理論計算との比較が必須である。そこで、異なる ab initio 計算のアプローチ(CASSCF、CASSCF/MRCI、EOM-CCSD)を試した結果、イオン化閾値付近にある CO<sub>2</sub> の高い励起状態を記述するには EOM-CCSD 法が最も適していることが分かった。計算により時間分解光電子スペクトルの形状が再現され、また CO<sub>2</sub> 光解離の最初期過程は Rydberg manifold への電子緩和(1~数 10fs と予測)であることが示唆された。



左図：Rydberg 電子状態の励起エネルギーと遷移強度。縦線が ab initio 計算、シンボルが報告値[4]。? マークは valence 電子状態。上図：ポテンシャルエネルギー曲面の一例。

[1] Lu *et al.*, *Science* **346**, 61 (2014)

[2] Adachi *et al.*, *Opt. Lett.* **37**, 2118 (2012)

[3] 足立, Grebenschikov, 佐藤, 鈴木, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13a-2G-4 (2015)

[4] Cossart-Magos *et al.*, *Mol. Phys.* **61**, 1077 (1987)