

1P061

非断熱遷移を考慮した解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ の
ab initio ダイナミクスシミュレーション

(北大院理¹、東大院工²)○小林雄太¹、中山哲¹、野呂武司¹、石井啓策²、武次徹也¹

[序]

極低温・超低密度な環境下で進行する星間分子の進化過程ではイオン-分子反応が重要な役割を果たす。イオン-分子反応により生成した陽イオン分子は、電子との解離性再結合(DR)反応によって中性化される。DR 反応では、陽イオン分子の基底状態から中性分子種の解離性原子価状態に直接遷移する direct な過程と、Rydberg 状態を経由して解離が起きる indirect な過程が存在する。親分子が多原子分子イオンである場合には複数の解離チャンネルが存在するため、解離生成物の分岐比が星間分子の進化過程を理解するうえで鍵を握る。DR 反応は多状態の関与する多自由度の過程であり、非断熱効果が本質的役割を果たしているため、理論的アプローチにおいては断熱状態間の非断熱遷移を実装した手法が必須となる。近年、ion storage ring を利用した実験によって様々な DR 反応に対して分岐比が調べられ、報告されている。これら分岐比を決定する要因をミクロスコピックな観点から明らかにするためには、量子化学計算によるポテンシャル曲面の解析ならびに動力学シミュレーションが不可欠である。我々はこれまで、非断熱遷移を考慮した ab initio 分子動力学法および量子波束法を DR 反応 $\text{HCNH}^+ + e^-$ に適用して、星間分子雲で観測されている HNC/HCN の存在比を説明することに成功した^{1,2)}。また、 $\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$ および $\text{HD}_2\text{O}^+ + e^-$ に対して原子価状態と Rydberg 状態を考慮した動力学シミュレーションを行い、解離生成物の分布を定性的に再現することに成功している^{3,4)}。

[方法]

Ab initio 分子動力学法は、各ステップで ab initio 電子状態計算により得られるエネルギー勾配を利用する古典トラジェクトリー法であり、ab initio 法の近似の範囲内で正確なポテンシャル曲面に基づいたダイナミクスを可能にする。Ab initio 法としては、電子基底状態、励起状態を同時に取り扱うために状態平均多配置 SCF 法を採用し、あらかじめ関与する電子状態を特定した上で多状態を考慮に入れたシミュレーションを行う。DR 反応に対しては断熱状態間の非断熱遷移を取り入れた理論手法が必要となるが、本研究では状態遷移に関して Tully's fewest switches アルゴリズムを採用する。このアルゴリズムでは、系は常に単一の PES 上を運動し、各ステップで遷移確率を計算して遷移が起こるかどうかを判定する。量子化学計算には MOLPRO を用い、得られたエネルギー、エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルを利用して原子核および電子の自由度を時間発展させるダイナミクスの部分については自作プログラムを用いた。今回具体的なシミュレーションの対象として DR 反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ を取り上げる。電子状態計算を行い反応に関与する励起状態を調べ、状態遷移を考慮した ab initio 分子動力学シミュレーションを行って反応メカニズムとダイナミクスを調べる。この反応については解離チャンネルとして $\text{CH}_2 + \text{H}$, $\text{CH} + \text{H}_2$, $\text{CH} + \text{H} + \text{H}$, $\text{C} + \text{H}_2 + \text{H}$ の 4 種の生成物が実験的に観測されており、その分岐比は 0.40 : 0.14 : 0.16 : 0.30 となることが報告されている。

[結果]

まず上記生成物につながる 4 種の解離経路を設定し、MOLPRO に実装されている多参照摂動法を TZP 基底系とともに用いてポテンシャル曲線を計算し、 CH_3^+ 基底状態との交差点を求めた。解離に関与する励起状態は下から 7 番目の状態であり、 CH_3^+ の平衡構造を基準とした交差点の相対エネルギーは CH_3^+ の零点振動エネルギー(19.3kcal/mol)の範囲内にあることがわかった。このことから本反応を direct な DR 反応過程を経由する描像の元にシミュレーションすることの妥当性が確認できた。つぎに様々な構造・速度を持つ解離ダイナミクスの初期条件を探索するために、 CH_3^+ の 6 つの基準振動モードに零点振動エネルギーをランダムな位相角で分配してトラジェクトリーを走らせ、同時にその構造における CH_3 の 7 番目の電子状態のエネルギーを求め、これらの交差する点をモニターして初期条件として定めた。

上記初期条件をもとに、172 本のトラジェクトリーを走らせた。計算が収束したすべてのトラジェクトリーで CH_2+H への解離が示唆された。 CH_2 の振動・回転エネルギーを見積もったところ吸熱的な解離反応を進めるだけのエネルギーを持っていないことから、 CH_2 が更なる解離を起こす可能性はほぼ無いことが分かった。また、16 本 (10%)のトラジェクトリーでは最初の非断熱領域での状態間遷移がスムーズには起こらず、複数の H 原子が同時にかなりの距離まで伸びるなど興味深い挙動を示した。ab initio 分子動力学シミュレーションの結果の詳細については、当日報告する。

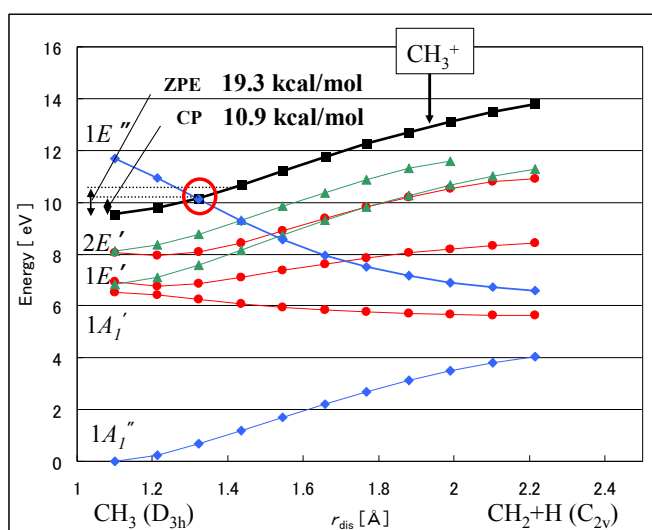


図1. CH_2+H へ解離する経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線

REFERENCES

- 1) T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophys. J.*, **608**, 323-329 (2004).
- 2) K. Ishii, A. Tajima, T. Taketsugu, and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **636**, 927-931 (2006).
- 3) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 511-518 (2006).
- 4) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.*, in press.