

H₆⁺ イオンクラスターの経路積分分子動力学計算

(埼玉大・理工) ○柿崎 陽, 高柳 敏幸

【序】 様々な化学種が存在する中, “水素クラスターイオン”は水素原子だけで構成される分子イオンであり, 気体水素をイオン化した際の主生成物である. 1980 年代中頃まで, 水素クラスターイオンの構造はイオン化の過程で生じた H₃⁺がコアとなり, そのまわりに H₂が結合した H₃⁺コア構造をとるため, 水素クラスターイオンは H_{2n+1}⁺の組成をもつクラスターイオン(H₅⁺, H₇⁺, ...)がほとんどである [1].

しかし, 質量分析装置の検出感度の向上により, H_{2n}⁺の組成をもつクラスターイオン(H₄⁺, H₆⁺, ...)が観測されるようになった. 1987 年, Kirchner と Bowers が H_{2n}⁺を観測し, 中でも H₄⁺や H₈⁺, H₁₀⁺に比べ H₆⁺が多く生成することを見出した[2]. それまでの理論研究によると, H₆⁺は C_s 対称性をもつ H₃⁺コア構造 (Fig. 1a.) が最安定構造であると予想されていたが[3], その後の理論研究では, D_{2d} 対称性をもつ H₂⁺コア構造 (Fig. 1b.)の方が安定であることが明らかとなった[4]. これは両端の H₂ から中央の H₂⁺への電荷移動相互作用が大きいためである.

ごく最近, H₆⁺が固体水素中で電子スピン共鳴によって観測され, 両端の H₂ は容易に回転していることが示唆された[5, 6]. このことは, D_{2h} 構造 (Fig. 1c.) と D_{2d} 構造とのエネルギー差がわずか 1.5 meV ほどであることと矛盾しない. つまり, 両端の H₂ の回転に関するバリアが極めて小さいことに起因していると考えられる.

本研究では, 経路積分法を用い, H₆⁺の分子構造, 特に原子核分布とその同位体効果について考察した.

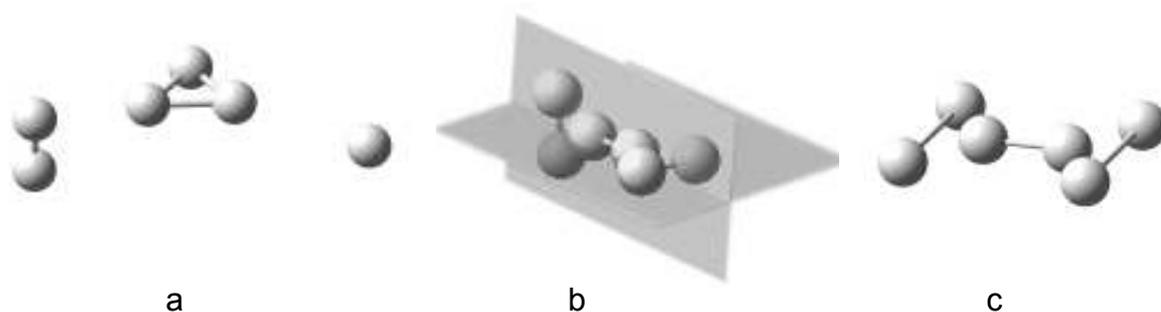


Fig. 1. 水素クラスターイオン H₆⁺の構造
a; H₃⁺コア (C_s) b; H₂⁺コア (D_{2d}) c; H₂⁺コア (D_{2h})

【理論と手法】 経路積分分子動力学法を用いて原子核の位置分布を得た. ポテンシャルには, 高精度 *ab initio* 分子軌道計算 (CCSD(T)/cc-pVTZ) の結果に非線形最小二乗フィットしたポテンシャル関数を用いた.

【結果と考察】

Figure 2 は温度 5 K における H_6^+ の両端の H_2 がどのような分布をしているかを示したものである. 両端の H_2 が成す 2 面角に関するポテンシャル曲線と温度 5 K における原子核の分布 (H_6^+ , D_6^+) は Figure 3 のようになった. この二つの図から, 両端の H_2 は分子の対称軸のまわりにほとんど一様な分布をしていることが分かった. また, ポテンシャルの極小点と極大点とで分布の差は小さく, D_6^+ では H_6^+ の 2 倍ほどになることが分かった.

ポテンシャル関数の精度や, 他の振動モードとの相関, 古典力学によるシミュレーションとの違いなどについて講演で議論する予定である.

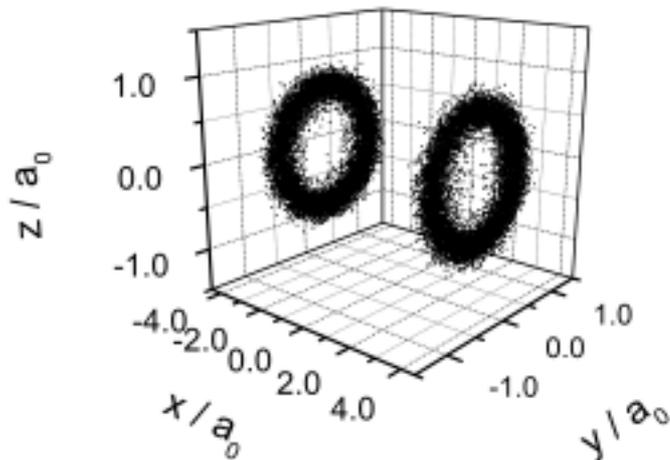


Fig. 2. 5 K における両端の水素原子核の位置分布

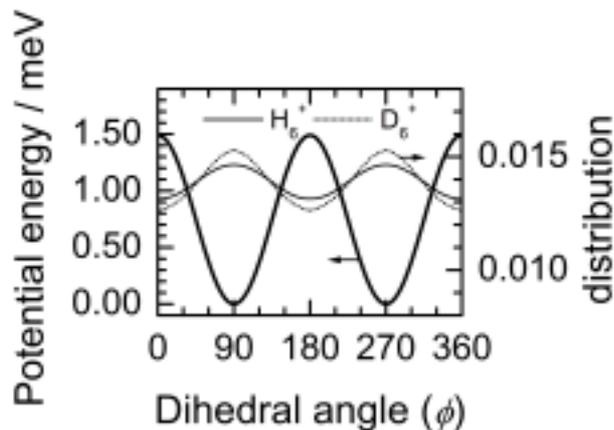


Fig. 3. 両端の H_2 が成す 2 面角 ϕ に関するポテンシャル曲線と原子核分布 (5K)

【参考文献】

- [1] P.C. Souers, E.M. Fearon, R.L. Tsugawa, J.D. Poll, J.L. Hunt, Can. J. Phys. 59 (1981) 1408 (and references therein)
- [2] L.R. Wright, R.F. Borkman, J. Chem. Phys. 77, (1982) 1938
- [3] N.J. Kirchner, M.T. Bowers, J. Phys. Chem. 91 (1987) 2573
- [4] J.A. Montgomery, H.H. Michels, J. Chem. Phys. 87 (1987) 771
- [5] T. Kumada, H. Tachikawa, T. Takayanagi, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 776
- [6] T. Kumada, J. Chem. Phys. 127 (2007) 024505