

## 1P098

### Ab initio 分子動力学法による解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ のダイナミクスの研究

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

#### [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  $\text{HNC}/\text{HCN}$  の存在比を説明することに成功した<sup>1,2)</sup>。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<sup>3,4)</sup>。

本研究では  $\text{CH}_3^+ + e^-$  を対象として、原子価状態のみを考慮した ab initio 分子動力学シミュレーションを行った。理論計算により見積もった分岐比を実験による報告値と比較するとともに、反応メカニズムとダイナミクスを調べることを目的とする。

#### [方法]

Ab initio 分子動力学法は、各ステップでの 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。

## [結果]

まず電子状態計算を行い反応に参与する励起状態を調べた。解離生成物につながる4種の解離経路を仮定し、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て、 $\text{CH}_3^+$ 基底状態との交差点を求めた。解離に参与する励起状態は下から7番目の状態であり、 $\text{CH}_3^+$ の平衡構造を基準とした交差点の相対エネルギーが $\text{CH}_3^+$ 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。従ってdirect過程描像に基づくシミュレーションが可能であることを確認できた。次に様々な構造・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、 $\text{CH}_3^+$ 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 $\text{CH}_3$ 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決定した。

上記初期条件をもとに、171本のトラジェクトリーを走らせたところ、168本では $\text{CH}_2+\text{H}$ 、3本では $\text{CH}+\text{H}+\text{H}$ への解離が示唆された。 $\text{CH}+\text{H}+\text{H}$ へ解離した3本を含む16本(10%)では最初の非断熱領域での状態間遷移がスムーズに起こらず、複数の $\text{CH}$ 結合距離が同時に大きく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は当日報告する。

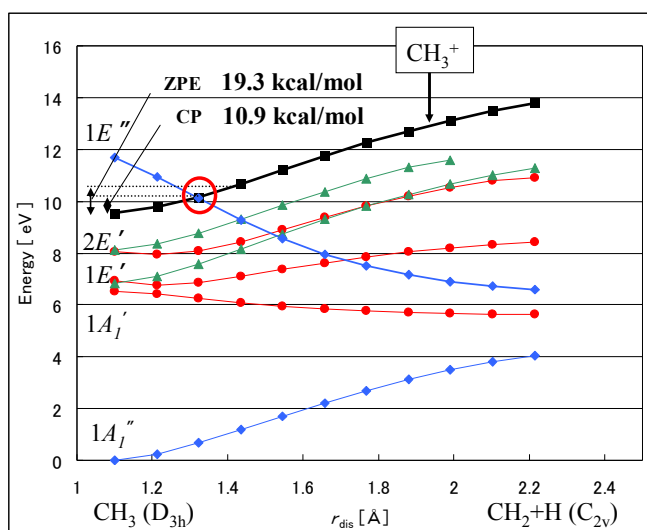


図1.  $\text{CH}_2+\text{H}$ へ解離する経路に沿ったポテンシャルエネルギー曲線

## 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.*, **120**, 191-198 (2008).