

## 反応過程の IVR: 計算分子分光学における新しい取り組み

お茶大理<sup>1</sup>, Waterloo 大学 (カナダ)<sup>2</sup>

○平野 恒夫<sup>1</sup>, Hui Li<sup>2</sup>, Robert Le Roy<sup>2</sup>, 天竺堯義<sup>2</sup>

「反応過程の IVR (Intramolecular Vibrational Energy Redistribution)」は、ほとんど未開拓の領域である。高真空下やフリージェットでの分光測定の場合、生成物同士または生成物と背景分子との衝突緩和が少ないため、反応過程の IVR で生じた特別な振動励起状態が観測されることがある。例えば、 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$  から生成する  $\text{HCO}^+$  では、伸縮振動の振動温度が高く、 $l$  の異なる励起変角振動の間に熱平衡が成立してなく、また(02<sup>2</sup>0)や(04<sup>2</sup>0)の  $J$  の低いシグナルは emission として観測されている。<sup>a,b</sup> この反応については、既に 5 次元のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を計算して、CO の C 端への  $\text{H}_3^+$  の collinear approach が主な反応経路であることを報告してある。<sup>c</sup> この場合、接近してくる  $\text{H}_3^+$  分子中の  $\text{H}^+$  の並進運動は生成物  $\text{HCO}^+$  の H-C 間の伸縮運動とも見なされるので、まず H-C 伸縮振動が、続いて CO 伸縮振動が励起され、もし  $\text{H}^+$  が collinear から外れる運動成分をもっていれば、変角振動も IVR を通して励起されることが予想される。<sup>d</sup>

反応過程の IVR としては、我々は既に、 $\text{HNC} \leftrightarrow \text{HCN}$  の異性化反応に関して、*ab initio* direct dynamics で求めた反応経路に関して、vibration mixing、vibration mapping の手法<sup>e,f</sup> を適用して反応過程の IVR に関する解析を行っている。<sup>g</sup> 今回は、同様な手法を更に発展させて、 $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+$  反応に適用した。

この反応は「イオン-分子」反応なので、全体としては downhill の反応であるが、5 次元 PES の研究<sup>e</sup>によれば、途中で  $\text{H}_3^+ \dots \text{CO}$  という錯体を経由することが分かっているので、多配置で電子相関を顧慮し、かつ解析的な gradient (= -force) が使える RS2 (MOLPRO 2006.1) レベルの *ab initio* direct dynamics で反応を追った。用いた基底関数は aug-cc-pVQZ (C, O, H) である。反応温度は、星間雲の典型的な温度 20 K と、室内実験での観測から求めた実効温度 330 K の 2 種類を想定し、time-step は 0.2fs で、少なくとも 1500 steps まで、または離れていく  $\text{H}_2$  と生成する  $\text{HCO}^+$  の距離が 20 Å になるまでの *ab initio* direct dynamics を行った。Direct dynamics の初期値として、4 Å 離れた  $\text{H}_3^+$  と CO から成る系に、零点振動エネルギーおよび設定温度に相当する運動エネルギーに対応する速度成分を、乱数を振って各原子に与えた。時系列として求まる各 step の分子系の構造から  $\text{HCO}^+$  部分の座標を抜き出して、

それを主軸系の変位座標に変換し、同じく RS2 で求めた  $\text{HCO}^+$  分子の基準振動へ mapping した。基準振動は質量座標系での規格直交座標として完全系をなすので、この mapping は可能である。得られた mapping 係数の時系列データをフーリエ変換して周波数成分を求めた。

330 K での collinear approach の場合の、snapshots を図 1 に示す。こ

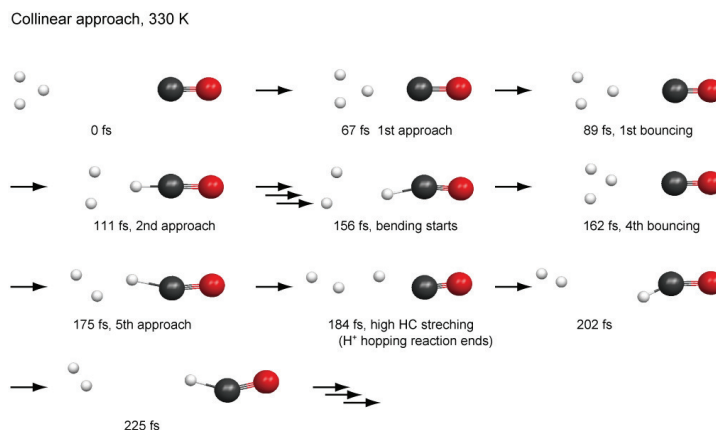


図 1 Snapshots, collinear approach at 330K

のsnapshotsから分かるように、すんなりと downhillの反応が進行するのではなく、67 fs 頃から始まる $H_3^+$ からの $H^+$ のhoppingは、4回の反跳を含めて、約120 fsほどかかって完了し、 $HCO^+$ が生成している。これを振動の立場からみると、最初は $H_3^+$ からの $H^+$ の接近につれてCO部分の振動が励起されるが、156 fsあたりから変角振動が始まり、 $H^+$ の最終回の接近の後に変角振動が顕著になっている。

Mapping係数の時系列データのプロットを図2に示す。Snapshotsから読み取った情報が定量的に示されていることが分かる。図2に示した時系列データをフーリエ変換してその波数成分を求めた結果を図3に示す。300–625 fsの全区間でみると、HC伸縮振動成分( $v_1$ )には、2  $v_1$ 成分が見える。その強度比から $v_1$ モードの振動温度は約 2000 Kと見積もられる。変角モードの振動成分( $v_2$ )に関しては、2  $v_2$ や3  $v_2$ が見えるが、振動温度は伸縮振動よりも低く450~900 Kである。 $v_3$ 振動モードの振動温度は $v_1$ 、 $v_2$ の強度から推察すると1500 K程度と思われる。これらの振動温度は実験結果と良く合っている。このフーリエ変換を前半の132-300 fsと後半の300-625 fsに分けて行くと、前半から後半にかけて、 $v_3$ 成分が小さくなって $v_2$ 成分が増加していることが分かる。

3  $v_2 \approx v_3$ であり伸縮振動モードから変角振動モードへのIVRが起こっているためと思われる。このIVRは孤立した直線分子 $HCO^+$ では不可能であるが、 $H_3^+$ とCOの反応は主としてこれらの5原子が一平面内に配置した平面内で起こるため、ここでいう $v_2$ は孤立した $HCO^+$ の $v_2$ とは異なる。いずれも同じ対称性を持った面内振動であるためこのようなIVRが起こりうる。

同じ、collinear approachでも、20 Kの場合は、もともと、反応する $H^+$ には分子軸に垂直な速度ベクトル成分がほとんどないために、 $HCO^+$ における変角振動の励起は起こらなかった。

Collinear approach から外れた方向から接近する場合（例えばCO軸に垂直に $H_3^+$ が接近する場合は、 $H_3^+$ 側のフロンティア軌道とCO側のフロンティア軌道が重なるように廻り込んで、結局collinear approachに推移することが分かった（福井・藤本の配向原理）。従って、Collinear approachから外れた方向から接近する場合は、変角成分が強くなるものの、最終的にはCollinear approachの場合と同様な結果になっているので、ここでは、その記述を省略する。

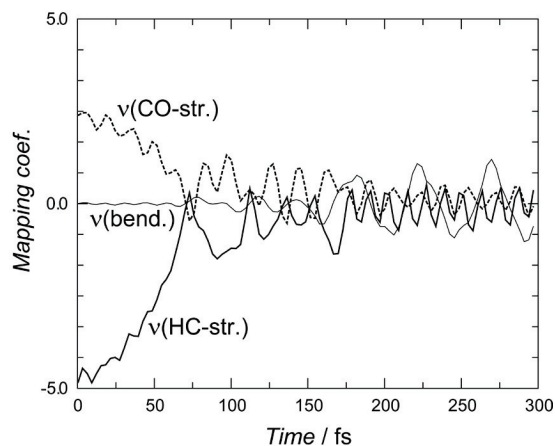


図2 基準振動成分(Mapping 係数)の時間変化  
Collinear approach at 330 K

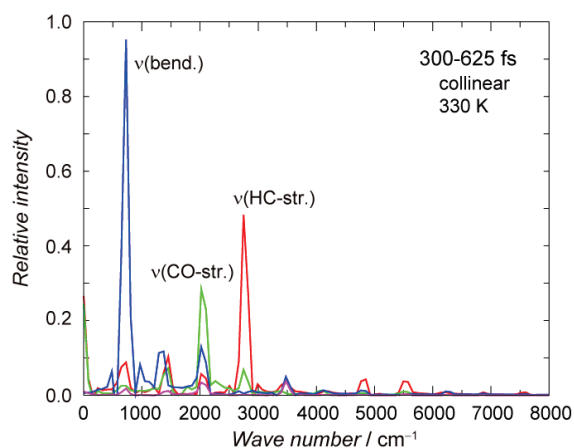


図3 図2のフーリエ変換による波数成分

<sup>a</sup> T. Hirao, S. Yu, and T. Amano, *J. Chem. Phys.*, **127**, 074301 (2007). <sup>b</sup> T. Hirao, S. Yu, and T. Amano, *J. Mol. Spectrosc.*, **248**, 26 (2008). <sup>c</sup> H. Li, T. Hirano, T. Amano, and R.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.*, **129**, 244306 (2008). <sup>d</sup> T. Taketsugu and T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **104**, 6081 (1996). <sup>e</sup> T. Hirano, T. Taketsugu, and Y. Kurita, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6936 (1994). <sup>f</sup> T. Hirano, T. Taketsugu, and Y. Kurita, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6942 (1994). <sup>g</sup> Y. Kumeda, Y. Minami, K. Takano, T. Taketsugu, and T. Hirano, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **458**, 285 (1999).