

4P129

解離性再結合反応 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{e}^-$ に関する理論的研究

(北大院理) ○森井健人、中山哲、野呂武司、武次徹也

【序】 解離性再結合反応(Dissociative Recombination Reaction : DR 反応)は一般に



と表わされ、陽イオン分子が自由電子と再結合し、複数の中性の分子、原子に解離する反応である。活性化エネルギーを必要とせず、静電力によって進行する DR 反応は、星間空間や地球上層大気等の低温低密度な環境において、イオン分子を中性の分子種に戻す役割を果たしている。DR 反応のメカニズムを明らかにすることは、星間空間や地球上層大気における分子進化を解明する上で大きな意義がある。

DR 反応のメカニズムには大きく分けて直接過程と非直接過程の二つがあると考えられている。前者は基底状態のカチオンが電子を捕獲した後に中性分子の解離性原子価状態へと直接遷移して解離する過程であり、後者はいったんリドベルグ状態を経由してから解離性の状態へと遷移して解離が起こる過程である。カチオンの零点振動エネルギーの範囲内で、カチオン基底状態のポテンシャル曲面と中性種励起状態のポテンシャル曲面が交差する場合には、直接過程が主要な役割を果たしていると考えられている。

本研究ではプロトン付加した水クラスターイオンの中で最もサイズの小さい $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ の DR 反応を取り上げる。重水素置換体 $\text{D}^+(\text{D}_2\text{O})_2$ の DR 反応については静電型イオン蓄積リングを用いた実験により解離生成物の分岐比が報告されている⁽¹⁾。本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、分子クラスターの DR 反応の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】 状態間遷移を考慮にいたれた *ab initio* 分子動力学(AIMD)法^(2,3,4)により DR 反応 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{e}^-$ のメカニズムおよびダイナミクスを調べる。AIMD 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に基づく古典トラジェクトリー法であり、用いる *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。本研究では状態間遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズム⁽⁵⁾を適用する。このアルゴリズムは、系は単一のポテンシャル曲面上を運動するものとして扱い、各ステップで状態間の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 MOLPRO2006 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と電子状態を時間発展させる。

DR 反応の初期条件を決定するために、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ の振動基底状態に対する AIMD 計算を行った。この予備的な AIMD 計算の初期条件は各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することにより決定し、電子状態計算は MP2/TZP レベルで行った。

トラジェクトリーに沿って中性種のエネルギーを CASPT2 レベルで計算し、カチオン種とのポテンシャル交差点を求めた。続いてポテンシャル交差点における座標と速度を初期条件として $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2$ の解離ダイナミクスを CASSCF(5,7) レベルで行った。状態遷移は連続した 3 つの状態の間でのみ考慮した。

【結果】 カチオンの基底状態に対する AIMD 計算により、カチオンと中性種の 4 番目の電子状態とのポテンシャル交差点が 32 個得られた。これらの交差点における分子座標と速度を初期条件として、 $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2$ に対する AIMD 計算を CASSCF(5,7) レベルで行った。32 本のトラジェクトリーのうち、31 本が $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ へと解離し、1 本で $\text{H}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2$ へと解離した。実験でも大半の生成物が $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ となることが報告されている。図 1 に、 $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ へと解離したトラジェクトリーの一例を示す。しばらく中央の水素原子が 2 つの水の間を振動した後 $\text{H}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ と解離し、その後 H_3O が $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ へと解離していく様子が分かる。AIMD シミュレーションの結果の詳細は当日報告する。

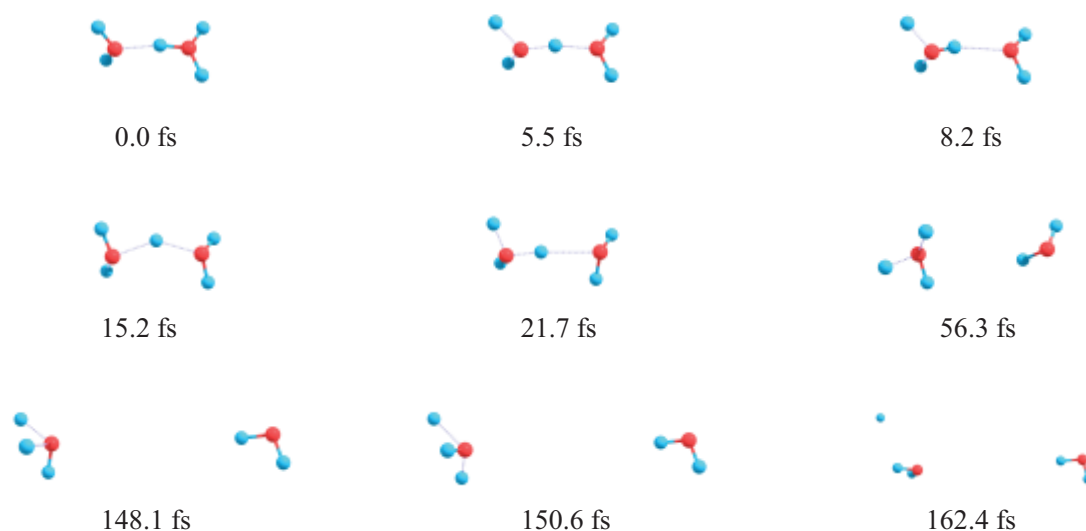


図 1. 解離の様子のスナップショット

【参考文献】

- (1) M. B. Någård, J. B. C. Petersson, A. M. Derkatch, A. Al Khalili, A. Neau, S. Rosén, M. Larsson, J. Semaniak, H. Danared, A. Källberg, F. Österdahl, and M. af Ugglas, *J. Chem. Phys.* **117**, 5264 (2002).
- (2) T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirao, *Astrophys. J.*, **608**, 323 (2004).
- (3) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 511 (2006).
- (4) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 191 (2008).
- (5) J. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).