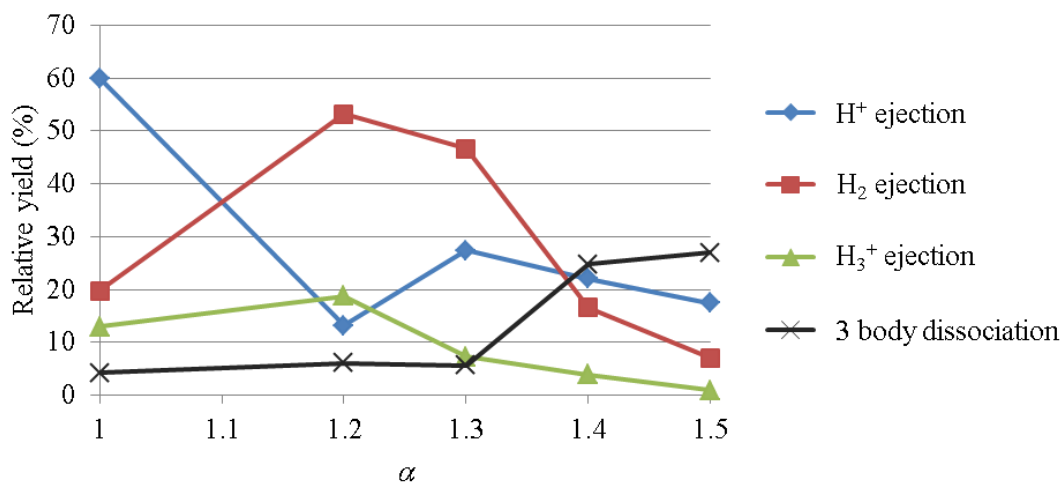


4A10

第一原理分子動力学法による メタノール 2 価カチオン内水素マイグレーション (東大院理) ○中井 克典, 西口 佳宏, 加藤 毅, 山内 薫

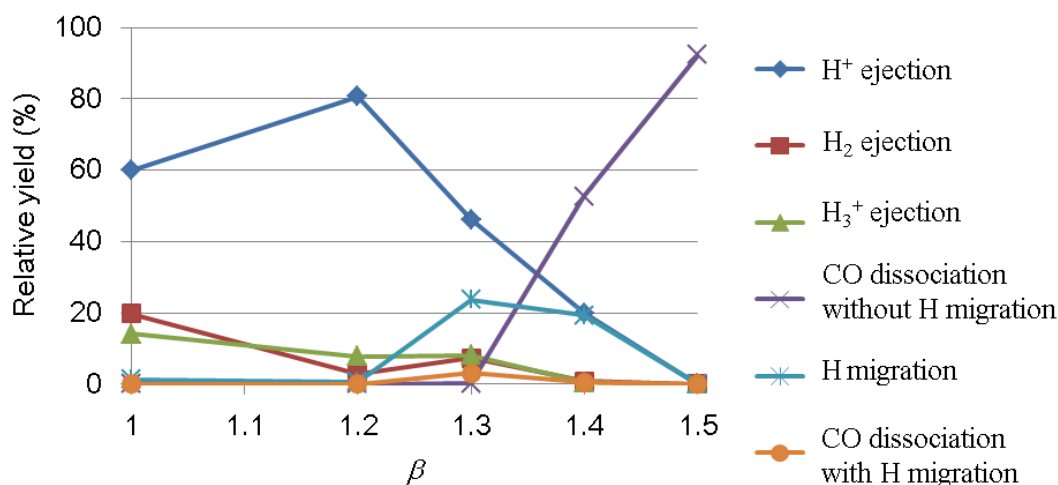
【序】気相のメタノールに高強度の近赤外レーザーパルス(光強度 $I = 2.0 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 中心波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$, パルス幅 $\tau = 60 \text{ fs}$)を照射すると、様々な解離フラグメントイオンが観測される。コインシデンス運動量画像法を用いると、検出されたフラグメントイオンの組から、解離を起こす直前の親カチオンの価数が同定できると同時に、親カチオンがどのような経路で解離したかを知ることができる [1,2]。また、プロトンマップ[3]による解析から、解離反応が進行するより前に、極めて高速で水素原子(あるいはプロトン)が分子内を移動することが明らかとなった。本研究では、多価になった瞬間の分子の構造によって解離経路が如何に影響を受けるかを理論の立場から解明することを目指し、メタノール 2 価カチオンの生成直後の構造を仮定し、第一原理分子動力学法を用いて初期構造と解離経路との関係を調べた。

【第一原理分子動力学計算】まず中性メタノールの初期配置を 300K における正準集合となるようにメトロポリスの方法[4]により 10,000 配置求めた。試行配置を取捨選択する条件で必要となるポテンシャルエネルギーは Gaussian09 の CISD/6-31G(d)で直接計算した。CH ならびに OH の結合距離を同時に変化させる為の比例係数 α と CO 結合距離を変化させる比例係数 β を導入し、先に得られた集合からランダムに選択した 1,000 配置に対して、比例係数 α , β を変化させることにより分子の幾何学的構造を変形させ 2 価カチオンの初期配置を作成した。温度による運動エネルギーの分布は、ポテンシャルエネルギーの変化の大きさに比べ十分無視できる大きさであるので初期運動エネルギーをゼロとした。また計算の簡略化の為、外部電場を無視して計算を行った。幾何学的構造の時間変化は速度ベルレ法により 0.1 fs 刻みで最大 300 fs まで求めた。時間積分で利用する電子基底状態のポテンシャルエネルギー面の勾配は各時刻での幾何学的構造を用いて逐次 CISD/6-31G(d)により求めた。フラグメント間の距離が 10 \AA を越えた時点で解離経路を同定し、その分岐比の初期構造依存性を調べた。



【結果】CH、OH 結合長を比例係数 α で変化させた場合に得られた解離経路の割合を図 1 に示す。

$\alpha = 1.0$ では H^+ の脱離が主反応であるが、 $\alpha = 1.2$ では H_2 、 H_3^+ の脱離が増え、相対的に H^+ の脱離が減少している。 $\alpha = 1.4$ や 1.5 では CHO^+ と H_2 、 H^+ に 3 体解離する反応が相対的に増えており、反応経路が初期構造に強く依存していることを示唆している。しかし、この計算においては実験的に観測されている CO 結合の解離は全く見られず、水素原子が炭素側から酸素側へと移動する反応(分子内水素移動反応)も 1% 程度しか起こっていなかった。一方、CO 結合長を β で変化させた場合に得られた解離経路の相対的収率を図 2 に示す。 $\beta = 1.0$ の初期配置では分子内水素移動反応の割合の総和(H migration)は全体の約 1% 程度であるが、 $\beta = 1.3$ (CO 結合距離 $R_{CO} = 1.8 \text{ \AA}$ 程度)になるとその割合が約 20% にまで増大した。この時、 $CH_3^+ + OH^+$ への解離よりも $CH_2^+ + H_2O^+$ 、 $CH^+ + H_3O^+$ に解離する経路がより多く得られていることから、 $\beta = 1.3$ の付近が水素移動反応を起こし易い領域であると考えられる。この時、2 価カチオンの生成直後から水素移動過程を経て CO 結合解離のクーロン反発のポテンシャル面に乗るまでに、 $CH_2^+ + H_2O^+$ の場合で平均約 100 fs、 $CH^+ + H_3O^+$ に解離する経路では平均約 200 fs を要した。さらに CO 結合距離を伸長させ $\beta = 1.5$ ($R_{CO} = 2.0 \text{ \AA}$ 程度)にすると CO 間の水素移動が抑制され $CH_3^+ + OH^+$ への解離への解離反応のみが計算された。すなわち水素移動反応は $\beta = 1.3 \sim 1.4$ の領域で起こりやすいと考えられる。



実験で観測されている種々の CO 結合の解離が、 β を 1.3 以上にした時にのみ起きた事より、レーザー電場中において CO 結合の伸長が起きていることが示唆される。高強度の光パルス電場中での結合の伸長は、増強イオン化の機構として知られており、今回の計算結果は、メタノールにおいても中性または 1 価カチオンにおいて CO 結合長の伸長が起きていることを支持するものである。

【参考文献】

- [1] Y. Furukawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **414**, 117 (2005).
- [2] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 223 (2006).
- [3] H. Xu, T. Okino, K. Nakai, K. Yamanouchi, S. Roither, X. Xie, D. Kartashov, L. Zhang, A. Baltuska, and M. Kitzler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 12939 (2010).
- [4] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).