

メタノール 2 価カチオン内での中性水素分子のマイグレーション

(東大院理¹, 東北大院理²) 中井克典¹, 加藤 毅¹, 河野裕彦², 山内 薫¹Migration of neutral H₂ in methanol dication(School of Science, The University of Tokyo¹, Graduate School of Science, Tohoku University²)Katsunori Nakai¹, Tsuyoshi Kato¹, Hirohiko Kono², and Kaoru Yamanouchi¹

【序】炭化水素分子がパルスレーザーとの相互作用によって多価カチオンとなると多様な核の運動が誘起される。なかでも分子内で高速に起こる水素原子の移動過程は水素マイグレーションと呼ばれ、注目されている [1, 2]。解離フラグメントイオンのコインシデンス計測から、クーロン爆発を起こす直前の親カチオンの価数が同定されるばかりでなく、おおまかな幾何学的構造が推定されてきた。しかし分子内を移動するものがプロトンなのか水素原子であるのか、あるいは複数の原子が同時に移動しているのかについては、明確な結論が出ていない。本研究では、メタノール 2 価カチオンが生成した後の核の運動と各原子の部分電荷の時間変化を、第一原理分子動力学計算によって追跡した。

【第一原理分子動力学計算】一部の水素原子を重水素置換した中性メタノール (CD₃OH) の位相空間上での配置を 300 K における正準集合となるように、メトロポリス法により 10,000 配置生成した。得られた配置からランダムに選択した 1,000 配置を 2 価カチオンの初期配置とした。核の運動は各時刻での分子構造を使った量子化学計算によってポテンシャルの勾配を求め、速度ベレ法によって数値的に計算した。時間刻み幅は 0.1 fs とし、最大 300 fs まで計算した。フラグメント間距離が 10 Å 離れた場合には、解離反応が完了したものとみなして計算を打ち切った。

【結果と考察】1,000 本のトラジェクトリーを計算した結果を表 1 に示す。1,000 本のトラジェクトリーのうち、10 本が炭素側から O 原子側へと D 原子を一つ移動させ CD₃OH²⁺の構造をとった。これらの中で 5 本は酸素側に移動した D 原子を最終的に D⁺として放出し、残りの 5 本は 300 fs の時点でも CD₂OHD²⁺の構造を保持したままであった。

HD₂⁺を放出するトラジェクトリーは 13 本であった。そのうちの 1 つのトラジェクトリーのスナップショット、ならびに電荷の時間変化を図 1 に示す。メチル基から放出された中性の D₂が残りの CDOH²⁺からやや離れた位置(3 Å 程度)を移動し、最終的に酸素側に存在していたプロトンを引き抜くことで HD₂⁺を形成していることが分かる。

D 原子が O 原子側に移動するトラジェクトリーよりも、中性 D₂分子が O 原子側に移動するものの方が多くあったことから、中性 D₂分子も水素マイグレーション過程の移動単位となり得ることが示唆される。

表 1. CISD/6-311G(2d,p)を用いて計算された CD₃OH²⁺の解離反応の収率

Pathway	yield (%)
CD ₂ OH ⁺ + D ⁺ (from CD ₃ OH ²⁺)	67.0
CD ₂ OH ⁺ + D ⁺ (through CD ₂ OHD ²⁺)	0.5
CDOH ²⁺ + D ₂	13.5
COH ⁺ + D ₃ ⁺	12.3
CDO ⁺ + HD ₂ ⁺	1.3
H ⁺ + DCO ⁺ + D ₂	2.8
CD ₃ OH ²⁺ at 300 fs	2.0
CD ₂ OHD ²⁺ at 300 fs	0.5

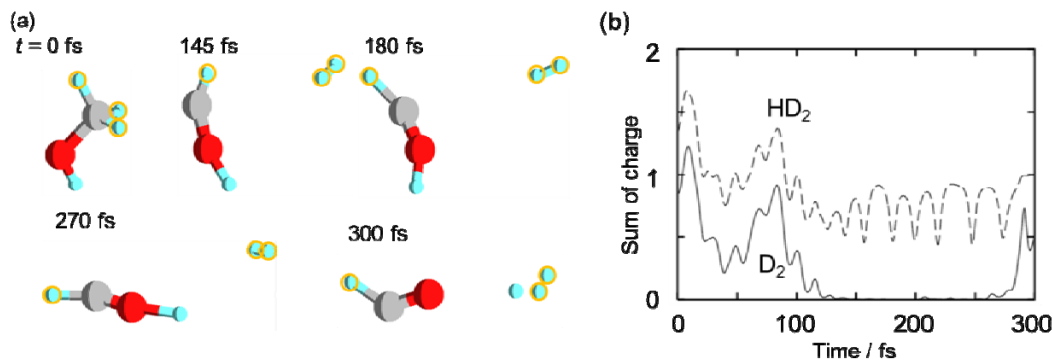


図 1. (a) CISD/6-311G(2d,p)を用いて計算された HD_2^+ 脱離反応の各時刻 t におけるスナップショット。(b) 炭素側から酸素側へ移動する D_2 部分の Mulliken 電荷の和の時間変化(実線)および脱離する HD_2 部分の Mulliken 電荷の和の時間変化(破線)。

本研究で得られた HD_2^+ は全て中性 D_2 分子が C 原子側から O 原子側に移動した後に形成したものであり、H/D の水素交換反応後に C 原子側から放出されるものはなかった。この計算結果は実験で観測されている HD_2^+ が、中性 D_2 分子の C 原子側から O 原子側への移行反応の後に放出されていることを示めている。

D 原子が C 原子側から O 原子側へと移動する水素移動反応や、 D_3^+ を放出する反応においても、中性 D_2 分子が一時的に形成された後に反応が起きていることが、他のトラジェクトリーの解析より明らかになった。そこで中性 D_2 分子がどの程度の時間、2 価カチオン内において形成されているのかを定量的に評価するために、2 つの D が中性 D_2 分子として 2 価カチオン内に形成されている時間 t_0 をトラジェクトリー毎に求めた。そのヒストグラムを図 2 に示す。2 価カチオン内で 2 つの D 原子の距離が 1.1 \AA 以下、2 つの D 原子の電荷の和が $+0.2$ 以下、かつ、CO の中点と D_2 の中点の間の距離が 5 \AA 以下という条件が満たされた時、中性 D_2 分子が形成されていると判断した。図 2 の領域(i)を見ると中性の D_2 が存在した時間が 5 fs 以下のものが全体の 63% を占めた。この D_2 の存在時間が短いトラジェクトリーのうちの 99% は、 100 fs 以内に 2 つの D 原子のうちの 1 つが D^+ となって、残りのカチオン部分との距離が 10 \AA 以上離れるものだった。領域(ii)では全トラジェクトリーの残りの 37% が 235 fs までの範囲にわたり幅広い分布を示していた。すなわち 2 価メタノールカチオンは中性 D_2 分子の部分構造を内包したまま、解離をせずに、 200 fs を越えて存在できることを示している。

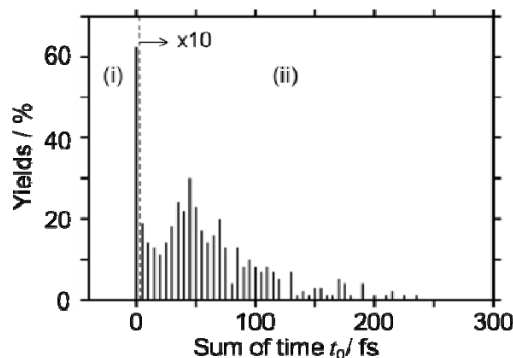


図 2. 中性 D_2 分子として形成されている時間 t_0 の分布

近年、エタンの 2 価カチオン内において水素分子が分子内の回転部位となることを示唆する観測結果が報告されている [3]。このことは、他の炭化水素分子においても、その 2 価カチオン内において中性の水素分子が一時的に形成され、分子内を移動して水素マイグレーションが起こる可能性を示すものである。

【参考文献】 ¹H. Xu, T. Okino, and K. Yamanouchi, *Chem. Phys. Lett.* 469 (2009) 25. ²K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 104302. ³R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.M. Weitzel, K. Hoshina, and K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 204309.