

4A10

第一原理分子動力学計算によるエタン2価カチオンの水素スクランブリング

(東大院理)○中井 克典, 加藤 毅, 山内 薫

Hydrogen scrambling in ethane dication by first-principle molecular dynamics calculation

(School of Science, The University of Tokyo) ○Katsunori Nakai, Tsuyoshi Kato, Kaoru Yamanouchi

【序】部分的に重水素化したエタン CH_3CD_3 に高強度の近赤外レーザーパルス(光強度 $I = 1.0 \times 10^{14}$ W/cm^2 , 中心波長 $\lambda = 800$ nm, パルス幅 $\tau = 120$ fs)を照射すると、2価の親カチオン $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ の生成を經由して、3原子水素分子イオンが生成し、その生成量の比が、 $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 8 : 43 : 43 : 6$ となり、統計的比率 $1 : 9 : 9 : 1$ に近くなること、そして、3原子水素分子イオンの放出運動量ベクトルの角度分布が、ほぼ等方的であることが報告されている[1]。これらの結果から、3原子水素分子イオンを放出する2価カチオンの寿命は分子全体の回転の周期(~ 1.6 ps)よりも長く、その長い寿命の間に親イオン内で水素スクランブリングが起きていると考えられている。

本研究では、 $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ が生成した後に、その幾何学的構造がどのように時間変化するのか、そして、その結果として、どのように H 原子と D 原子が混ざり合って3原子水素分子イオンを生成するのかを明らかにするために、分子動力学計算によるシミュレーションを行った。

【GO 法による第一原理分子動力学計算】 Eckert と Werner が提案したトラジェクトリーに沿って PES を構築する MD 計算手法[2]を改良し、5原子分子以上の多原子分子の MD 計算ができるように拡張した Geographical orienteering (GO)法[3]を用いてトラジェクトリーを計算した。イオンの幾何学的構造の時間発展は速度ベレル法を用いて求めた。時間刻み幅は 0.1 fs とし、最大 1 ps まで計算を行った。原子間距離が 10 \AA 以上離れたトラジェクトリーは解離が完了したとみなし計算を打ち切った。GO 法におけるグリッドサイズは全ての核の座標について 0.02 \AA とした。量子化学計算の部分は Gaussian09 を用いて UB3LYP/6-31G(d,p) レベルで行った。また、2つのタイプの二重イオン化過程、すなわち、瞬間的な二重イオン化と段階的な二重イオン化のそれぞれについて計算を行った。

瞬間的な二重イオン化に対する初期配置は以下のように作成した。まず中性 CH_3CH_3 の電子基底状態におけるゼロ点振動波動関数を調和振動子近似の下で求めた。そして、各原子核の位相空間内における分布を再現するように Wigner 分布関数を用いて 1000 組の座標と速度の分布を求めた。次に一方のメチル基を重水素化し、重水素化した水素の速度を $\sqrt{m_{\text{H}}/m_{\text{D}}}$ 倍にした。

一方、段階的な二重イオン化では、パルス包絡線内で一価イオンへとイオン化後、幾何学的・電子的構造変形が起こり得る。本研究においては、段階的な二重イオン化における初期核配置は CH_3CH_3^+ の電子基底状態を用いて、中性 CH_3CH_3 と同様の手続きで求めた。

【結果】まず、瞬間的な二重イオン化を仮定した場合に得られた $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ の解離経路とそのトラジェクトリーの出現比率を表1の左カラムに示す。3原子水素分子イオンの生成比率は、 $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 1.4 : 4.2 : 4.9 : 1.3$ と計算され、実験結果を良く再現した。

そこで3原子水素分子イオンを放出するトラジェクトリーにおいて、2価の親カチオン内で水素移動のイベントが何回起きたかを解析したところ、1つの水素原子あたり最大 4 回、平均 0.75 回と見積られ、1つのイオンに含まれる6個の水素原子の総和では、最大 13 回、平均 4.5 回であった。また、水素原子がイオン内を移動する様子を追跡したところ、(i) 水素原子が単独で移動する場合と(ii) 2つの水素原子が水素

分子を作り、その水素分子が親イオンの周囲を移動する場合は観察された(図 1)。経路(ii)のように、中性の水素分子が生成し、親イオンの周囲を移動する過程は、メタノール2価カチオンのトラジェクトリー計算によっても得られており[4]、炭化水素分子の2価カチオンにおいて普遍的に存在する反応経路であることが示唆される。

次に、段階的二重イオン化の場合のトラジェクトリー計算の結果を表1の右カラムに示す。瞬間的な二重イオン化を仮定した場合と同様に2価の親カチオン内で H₂ の生成が観察され、3原子水素分子イオンの放出も見られた。一方、二重イオン化後 1 ps を経た後でも解離しないトラジェクトリーの出現比率は、瞬間的な二重イオン化の場合の比率に比べて3倍以上に増加する傾向が見られた。この出現比率の増加は瞬間的な二重イオン化との初期配置の相違を反映したものと考えられる。実測されている2価の親カチオンは、主に1価の親カチオンを経由する段階的二重イオン化過程によって生成されている可能性を示している。

表 1. 二重イオン化過程で得られた CH₃CD₃²⁺の解離経路の種類と出現比率。

解離経路	瞬間的イオン化	段階的イオン化 ^a
	%	%
CCD ₃ ³⁺ + H ₃ ⁺	1.4	1.1
CHCD ₂ ²⁺ + H ₂ D ⁺	4.2	3.3
CH ₂ CD ⁺ + HD ₂ ⁺	4.9	2.2
CH ₃ C ⁺ + D ₃ ⁺	1.3	0.4
CH ₂ CD ₃ ³⁺ + H ⁺	6.8	1.3
CH ₃ CD ₂ ²⁺ + D ⁺	2.8	0.2
CHCD ₃ ²⁺ + H ₂	8.3	4.3
CH ₂ CD ₂ ²⁺ + HD	9.2	8.9
CH ₃ CD ⁺ + D ₂	9.0	3.9
CHCD ₃ ⁺ + H ₂ ⁺	11.7	5.0
CH ₂ CD ₂ ⁺ + HD ⁺	12.3	8.1
CH ₃ CD ⁺ + D ₂ ⁺	8.6	4.6
CH ₃ ⁺ + CD ₃ ⁺	0.1	0.5
CH ₂ D ⁺ + CHD ₂ ⁺	1.2	0.9
1 ps まで解離せず	16.8	52.4

^a 540 本時点での結果。

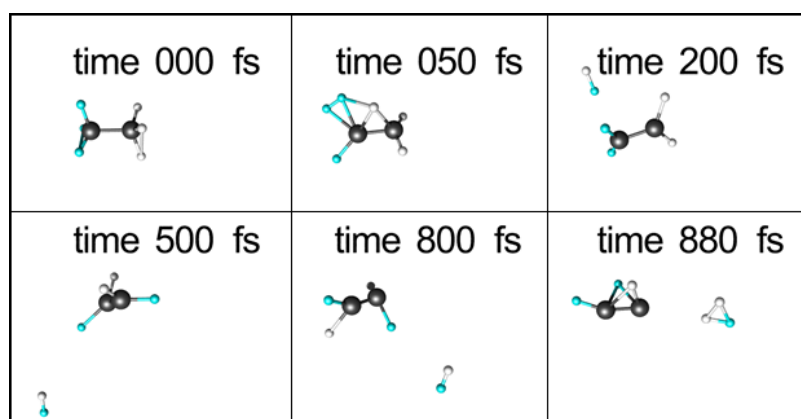


図 1. CH₃CD₃²⁺からの HD₂⁺の放出。中性の水素分子が2価のイオンコアの周囲を移動後 HD₂⁺が放出される。大きい黒球が C 原子、小さい青球は H 原子、小さい白球は D 原子を表す。

【参考文献】

- [1] R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K.-M. Weitzel, K. Hoshina, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **136**, 204309 (2012).
- [2] F. Eckert, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 208-214 (1999).
- [3] K. Nakai, T. Kato, K. Yamanouchi, *in preparation*.
- [4] K. Nakai, T. Kato, H. Kono, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **139**, 181103 (2013).