

1P010

## エタン 2 価カチオン内水素原子スクランブリングの古典トラジェクトリー

(東大院理)○中井 克典, 山内 薫

Classical trajectories of hydrogen atom scrambling in ethane dication

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

【序】極短レーザーパルスが炭化水素分子に照射されると、水素マイグレーションや水素スクランブリングが起こる。コンシデンス運動量画像法を用いた  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  の実験から、3 原子水素分子陽イオンは、 $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 8 : 43 : 43 : 6$  の比率で  $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$  から放出されることが示された[1]。この比率は水素原子がクーロン爆発により解離するよりも前に十分に混合していると仮定した場合の 3 原子水素分子陽イオンの統計的生成比率  $5 : 45 : 45 : 5$  に近い比率となっている。本研究では、この水素スクランブリングの機構を解明するために、トラジェクトリーに沿って多次元ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を量子力学計算によって求めた上で、得られた PES 上でのトラジェクトリー計算を行った。これは Eckert と Werner が提案した方法[2]を発展させたものである。

【計算手法】Eckert と Werner の方法 (EW 法) は、分子構造を原子核間距離の関数で表現しているため、4 原子分子以上の系では利用できない。そこで本研究では、PES 計算を行う分子構造の原子の位置を、分子固定カーテシアン座標の格子点上に制限することによって、多原子分子も取り扱うことができるように EW 法を拡張した。格子間隔は全ての座標空間の自由度で  $0.02 \text{ \AA}$  とした。分子構造の時間発展は時間刻み  $\Delta t = 0.1 \text{ fs}$  の速度ベルレ法で計算した。初期配置は  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  の中性電子基底状態の振動基底状態の波動関数を再現する Wigner 分布を Newton-X プログラムパッケージを用いて求め、垂直イオン化によりそのまま 2 価の PES 上に瞬間的に  $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$  が生成したと仮定してトラジェクトリー計算を行った。一般的な on-the-fly *ab initio* MD 法では、トラジェクトリーで現れる分子構造  $X(t)$  で量子化学計算を行うが、本手法では  $X(t)$  ではなく  $X(t)$  から算出されたグリッド上の位置で量子化学計算を行なっている。そのため、トラジェクトリー上での分子構造における力は 2 次の Taylor 展開で推定した。また原子の電荷の時間変化は参照点として利用したグリッド上の構造における Mulliken 電荷を用いて推定した。

【結果と考察】表 1 にシミュレーション結果を示す。3 原子水素分子陽イオンの生成比率は  $\text{H}_3^+ : \text{H}_2\text{D}^+ : \text{HD}_2^+ : \text{D}_3^+ = 17 : 61 : 63 : 18$  であり、実験結果と傾向が一致した。実験で得られている  $\text{H}_2^+$ 、 $\text{H}^+$  などの水素分子イオン、水素イオンの放出過程も得られた。C-C 解離のトラジェクトリーも含まれており、 $\text{CH}_2\text{D}^+ + \text{CHD}_2^+$  のように水素マイグレーション後のクーロン爆発を示すトラジェクトリーも 1.7 % 含まれていた。さらに、中性水素分子が放出される過程の他、2 ps たっても解離しないトラジェクトリーも 8.7 % 存在している。

多価陽イオン内での水素の移動の様子を示すために  $\text{HD}_2^+$  が最終的に放出されるトラジェクトリーのスナップショットを図1に示す。水素分子部分 HD が  $t = 200 \text{ fs}$  で作られた後に、HD 部分が残りのフラグメント部分の周囲を移動して  $\text{HD}_2^+$  が生成している。この HD 部分が残りのフラグメント部分と即座にクーロン爆発を起こさない要因は、 $\text{CH}_2=\text{CD}_2$  部分が 2 価カチオンであり、HD 部分が中性であることによるイオン-誘起双極子相互作用による束縛ポテンシャルの存在によるものであることが、原子電荷の時間変化から

**Table 1.** Relative yields of the decomposition pathways of  $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ 

Final products	%	Final products	%
$\text{CCD}_3^+ + \text{H}_3^+$	1.7	$\text{CH}_3^+ + \text{CD}_3^+$	0.8
$\text{CHCD}_2^+ + \text{H}_2\text{D}^+$	6.1	$\text{CH}_2\text{D}^+ + \text{CHD}_2^+$	1.7
$\text{CH}_2\text{CD}^+ + \text{HD}_2^+$	6.3		
$\text{CH}_3\text{C}^+ + \text{D}_3^+$	1.8	$\text{CHCD}_3^{2+} + \text{H}_2$	6.6
$\text{CHCD}_3^+ + \text{H}_2^+$	7.9	$\text{CH}_2\text{CD}_2^{2+} + \text{HD}$	11.4
$\text{CH}_2\text{CD}_2^+ + \text{HD}^+$	18.7	$\text{CH}_3\text{CD}^{2+} + \text{D}_2$	9.4
$\text{CH}_3\text{CD}^+ + \text{D}_2^+$	11.2		
$\text{CH}_2\text{CD}^{3+} + \text{H}^+$	1.2		
$\text{CH}_3\text{CD}^{2+} + \text{D}^+$	6.6	No dissociation until 2 ps	8.7

示された[3]。水素分子が束縛されている運動はトラジェクトリー内で数多く見られており、水素が交換する要因になっている様子が見られたため、 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ のエネルギーダイアグラムの確認を行った(図 2)。垂直イオン化によって、 $\text{CH}_3\text{CH}_3^{2+}$ は2価陽イオンの安定構造 $\text{CH}_4\text{CH}_2^{2+}$ に比べて、5.8 eV 高いエネルギーを持って生成する。一方、 $\text{CH}_4\text{CH}_2^{2+}$ から $\text{CH}_2\text{CH}_4^{2+}$ への水素の移動反応や、 $\text{H}_3^+$ の放出のためのTSのエネルギーは1.6 eV よりも低いことが示された。以上の結果は、イオン化によって生成する2価カチオンは水素移動を起こすために十分なエネルギーを持つことを示している。また、中性 $\text{H}_2$ の吸脱着および2つのC原子間で $\text{H}_2$ 分子が往來をすることにより、十分な水素の混合、すなわち水素スクランブリングが起こることが明らかになった。

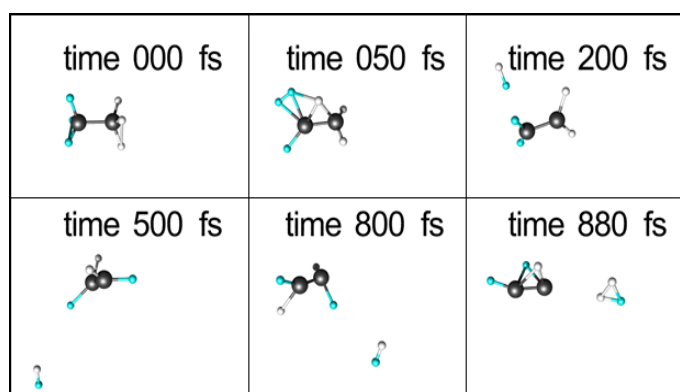


Fig. 1. Snapshots of a trajectory releasing  $\text{HD}_2^+$  from  $\text{CH}_3\text{CD}_3^{2+}$ : black, blue, and white spheres indicate C, H, and D atoms, respectively.

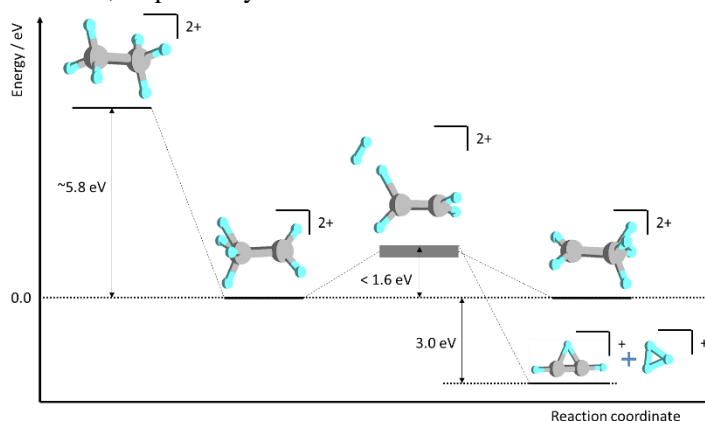


Fig. 2. Energy diagram of  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ : gray and cyan spheres indicate C and H atoms, respectively.

#### 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, H. Kono, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **139**, 181103 (2013).