

HDO 分子の解離性電子付着過程における OH / OD 結合解離の 選択性についての理論研究

(埼玉大院・理工) ○吉田崇彦, 高柳敏幸

Theoretical study for the selectivity of OH/OD bond dissociation for dissociative electron attachment of HDO

(Saitama Univ.) ○Takahiko Yoshida, Toshiyuki Takayanagi

DNA の放射線損傷機構の重要なプロセスの一つとして、水分子の解離性電子付着が挙げられる。生体に高いエネルギーをもつ放射線が照射されると二次電子と呼ばれる電子が数多く生成する。この電子が水分子へ衝突することによって反応性の高い OH, O, H などのラジカル種が生成し、最終的に DNA の損傷につながると考えられる¹⁾。

先行の水分子の解離性電子付着の理論研究として、Haxton らによる複素局所ポテンシャル [Local-complex-potential(LCP)]モデルに基づいたシミュレーションが行われている²⁾。電子-分子散乱過程を正確に計算するのは困難であるため、LCP モデルでは電子と分子の衝突過程を単一の幅をもった共鳴状態を経由した散乱過程として近似する。この場合、電子付着および脱離過程を、原子核の座標の関数としての複素数のポテンシャルエネルギー $[V(Q) - i\Gamma(Q)/2]$ によって考慮し、このポテンシャル上での原子核の動きを計算することによって動力学シミュレーションを行う。ここで、 $V(Q)$ は水分子のポテンシャルエネルギー、 Γ が共鳴幅、 Q は原子核座標である。彼らは準安定な共鳴状態である 2B_1 状態について、複素 Kohn 変分法により精密に共鳴幅 Γ の値を計算し、グローバルなポテンシャルエネルギー曲面を作成した。また、 H_2O / D_2O について、このポテンシャル上での原子核の動きを multiconfiguration time-dependent Hartree(MCTDH)法により計算し、それぞれ生成物である $H^- + OH / D^- + OD$ の断面積を、定性的に実験と合うように再現することに成功している。

本研究では Haxton らによる水の解離性電子付着の研究を拡張し、重水素置換した水分子 HDO の解離性電子付着 $e^- + HDO(\nu) \rightarrow H^- + OD / D^- + OH$ について理論計算を行い、その同位体効果について考察することが目的である。ここで、 ν は HDO 分子の振動の量子数である。本研究は紫外光を利用した HDO 分子の選択的な結合解離 $HDO(\nu) + h\nu \rightarrow H + OD / D + OH$ の研究に強く影響を受けている。Crim らは約 20 年前に HDO 分子を高倍音励起させて紫外光による光解離を行うことで、選択的な OH / OD 結合解離を引き起こすことに成功しており³⁾、本研究では解離性電子付着過程の結合解離の選択性についての検討を行った。

計算の概略を示す。図 1 は系のポテンシャルエネルギープロファイルである。

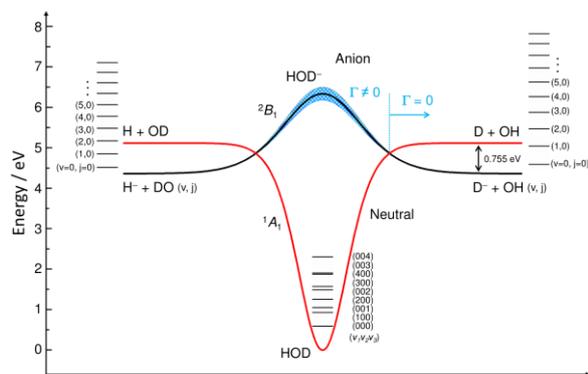


図 1 系のポテンシャルエネルギープロファイル

解くべき時間依存 Schrödinger 方程式は以下の通りである.

$$i \frac{\partial \Psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} = \left[T_N(R, r, \theta) + V(R, r, \theta) - \frac{i}{2} \Gamma(R, r, \theta) \right] \Psi(R, r, \theta, t)$$

計算には Haxton らの作成した $\text{H}_2\text{O}^- (^2B_1)$ 共鳴状態の LCP モデルに基づいたポテンシャルエネルギー曲面を使用した. また, 中性の水分子のポテンシャルエネルギー曲面は数多く計算されているが, Tennyson らによって開発されたものを使用した⁴⁾. この曲面を使用し, Discrete-Variable-Representation(DVR)数値基底によって HDO 分子の振動レベルおよび波動関数を計算した. 各振動状態の波動関数を初期波束として HDO^- (共鳴状態)ポテンシャル上での量子波束の時間発展を計算し, $\text{D}^- + \text{OH} / \text{H}^- + \text{OD}$ の生成する断面積を算出した.

計算結果の一例を図 2 に示す. 図中の括弧で示された $(\nu_1 \nu_2 \nu_3)$ は中性 HDO 分子の振動の量子数であり, ν_1 が OD 伸縮振動, ν_3 が OH 伸縮振動に対応する. 青線, 赤線はそれぞれ $\text{D}^- + \text{OH} / \text{H}^- + \text{OD}$ が生成する断面積をあらわす. 点線は生成比をとったものである. 中性 HDO 分子を高倍音励起し, 電子の衝突エネルギーを制御することによって選択的な結合解離を引き起こすことが可能であることを示唆している.

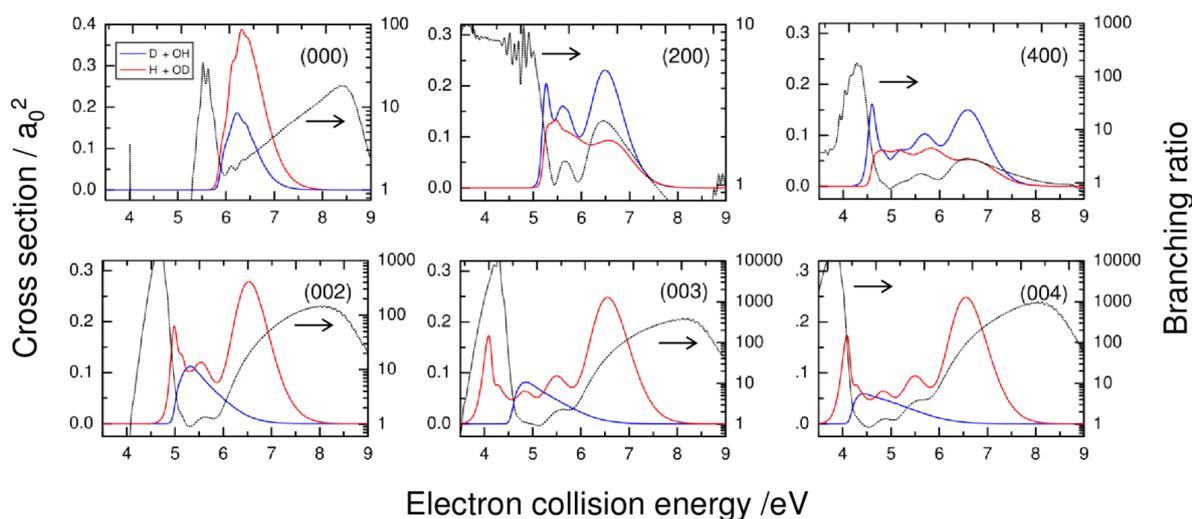


図 2 計算で得られた断面積と生成物の分岐比

References

- 1) N. B. Ram, V. S. Prabhudesai, E. Krishnakumar, *J. Phys. B.* **2009**, *42*, 225203.
- 2) D. J. Haxton, Z. Zhang, H.-D. Meyer, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 062714.
- 3) R. L. Vander Wal, J. L. Scott, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 803-805.
- 4) S. N. Yurchenko et.al, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 044312.