

動的な反応過程を覗き見る分光学: $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$

¹お茶大理, ²計算科学振興財団, ³吉林大学

○平野 恒夫¹, 長嶋 雲兵², Hui Li³

Spectroscopy looking into Reaction dynamics: $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$

○Tsuneo Hirano¹, Umpei Nagashima², Hui Li³

¹Department of Chemistry, Ochanomizu University, Japan

²Foundation for Computational Science, FOCUS, Japan

³Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, P.R. China

【Abstract】 “Spectroscopy looking into Reaction Dynamics” is a new field to know the reaction mechanism through comparing molecular spectra of reaction products with the IVR (Intramolecular Vibrational energy Redistribution) studied by *ab initio* direct-dynamics. An example dealt here is astrochemically important reaction $\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$. IVR during the reaction has been discussed and successfully explains the unique feature of the spectrum observed for the product HCO^+ .

I. 反応過程の IVR と分子分光学 ($\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$)

実験分子分光学は、原則的には定常状態に関する測定であるから、反応過程そのものを観測することは出来ないが、計算分子分光学による反応過程の Intramolecular Vibrational energy Redistribution (IVR) の研究と付き合わせれば、反応の過程で衝突エネルギーと反応熱が、どの振動モードにどの様に分配されていくかが分かるので、新規な研究領域「動的な反応過程を覗き見る分光学」を立ち上げることにして、まずは、 $\text{H}^+ + \text{CO} \rightarrow \text{HCO}^+ + \text{H}_2$ の反応を取り上げてみることにした。天竺らの分光実験 [1] によると、生成直後の HCO^+ からは (0,2²,0)状態からの発光シグナルが観測されるほか、(0,4²,0)など高次の変角振動が観測されるなど、IVR の観点から興味深い実験結果が報告されている。そこで、我々は、各時点 (time step) で *ab initio* 分子軌道法で求めた「力」を利用する Direct dynamics を使って、反応過程で何が起きているかを調べることにした。この方法は、一般的な方法なので、星間空間や実験室での分光実験で、なぜエネルギー的に不利な HNC が HCN と同等またはそれ以上存在しうるのか、などの説明にも適用できる筈のものである。

II. Direct dynamics (方法)

MCSCF-RS2/aug-cc-pVQZ 分子軌道法によって原子に働く力を 0.2 fs 毎に計算して、その力の方向に原子を動かす direct dynamics を行って反応過程を追った。反応分子の接近の際に持ち込む運動エネルギーや反応熱がどの様に分配されるかを調べるため、H...CO 部分の原子の動きを HCO^+ の基準振動に mapping して、反応の素過程を解析した。

III. Direct dynamics (結果)

$\text{H}_3^+ + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}^+$ の反応経路に関しては、作成した PES からの検討を既に発

表してある [2]。一般に反応試薬が近づくと、まず遠達力である静電相互作用で当該分子間の反応点が決まり、次に両者が 3 Å 位まで近づくと反応軌道（藤本・福井）の重なりが最大になるような経路を経て反応が完結する。これが一般論である。 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$ の場合も、同様に、CO 分子の負電荷のある C 端に H_3^+ からの H^+ が接近し、何度か接近と離反を繰り返した後、 H^+ 接近と CO 側の伸縮振動の位相が合って始めて反応が完結する。 H^+ のもたらす運動エネルギーは、まず $[\text{H}\dots\text{CO}]^+$ 系の H-C-O 伸縮振動となっ

てそれを励起し、ついで伸縮振動と変角振動のカップリング(IVR)を通して、次第に変角振動をも励起していく (図 1)。その過程を基準振動への mapping によって成分に分けて示したのが図 2 である。反応途中は定常状態ではないので、振動数がほぼ一致するモード間の IVR が起こる。反応熱はかなり大きいので、伸縮振動から IVR で移ってきた変角振動は $\nu = 5$ ($5\nu_2$) という高位まで励起されているのが見える (図 2(b))。図 2(d)を見れば、773~792 cm^{-1} 付近の ν_2 と $\nu_1 - \nu_3$ 、1553 cm^{-1} 付近の $\nu_1 - 2\nu_2$ と $\nu_3 - \nu_2$ 、2110 cm^{-1} 付近の ν_3 と $3\nu_2$ と $\nu_1 - \nu_2$ 、2914 cm^{-1} 付近の ν_1 と $4\nu_2$ は、それぞれの組みでほぼ同じ振動数なので、強い相互作用があってエネルギー移動 (IVR) が起きていることが分かる。一方、1344 cm^{-1} の $2\nu_2$ は、他のモードとの重なりがないため、反応熱のため一旦励起されると、励起エネルギーはその準位に保持されたままになるので、生成直後の HCO^+ では、当該準位は占有数逆転状態になっているため、発光を引き起こす。これらは、すべて天竺らの実験で報告されている事実と符合するが、天竺らが為し得なかった何故そうなるかの説明が、ここに初めて出来たことになる。

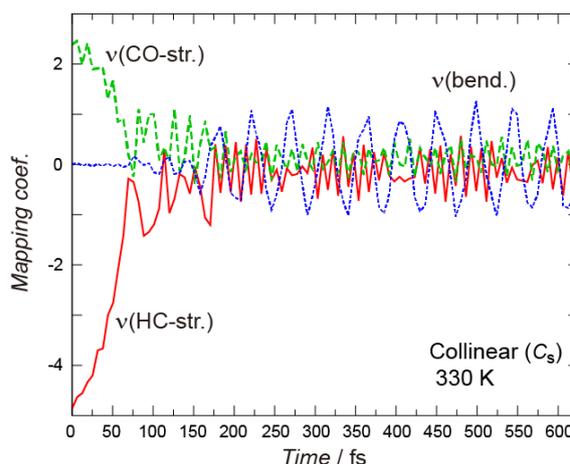


図 1 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$ Collinear approach, 330K

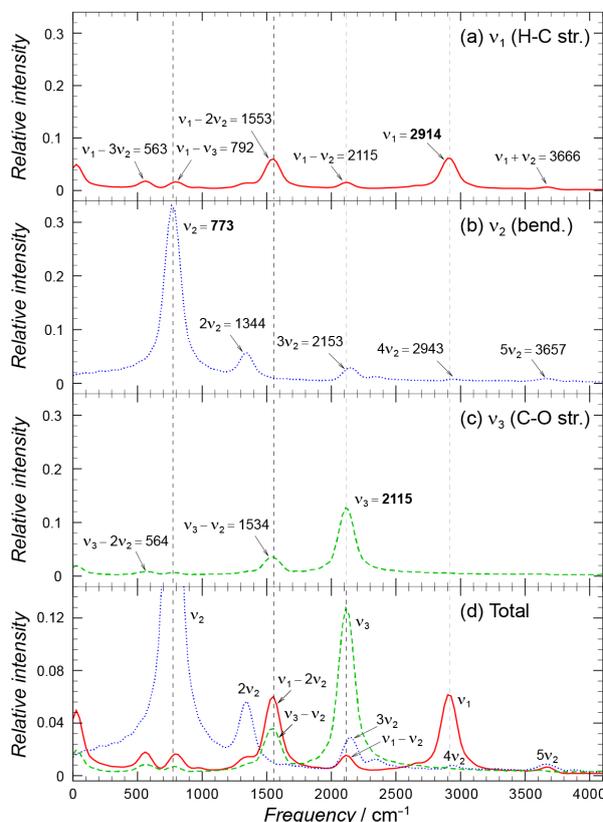


図 2 $\text{H}_3^+ + \text{CO}$ Collinear approach, 20K.

[1] T. Hirao, S. Yu, T. Amano, *J. Mol. Spectrosc.*, **248**, 26-40 (2008).

[2] H. Li, T. Hirano, T. Amano, and R.J. Le Roy, *J. Chem. Phys.*, **129**, 244306/1-8 (2008).