

## 1P049

### 解離性再結合反応 $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ に対する第一原理シミュレーション

(お茶大院<sup>1</sup>、北大院理<sup>2</sup>、東大院工<sup>3</sup>) 栢沼 愛<sup>1</sup>, 武次 徹也<sup>2</sup>, 石井 啓策<sup>3</sup>

**【研究目的】** 星間雲において重要な分子である  $\text{H}_2\text{O}$  は解離性再結合反応  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$  によって生成すると考えられている。この反応からは  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ ,  $\text{OH} + \text{H} + \text{H}$ ,  $\text{OH} + \text{H}_2$ ,  $\text{O} + \text{H}_2 + \text{H}$  が生成することが実験から分かっており、その分岐比は  $0.33 : 0.48 : 0.18 : 0.01$  となることが報告されている[1]。本反応については Hartree-Fock レベルで第一原理シミュレーションも行われているが、電子基底状態のみを考慮しているために生成物としては  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$  のみが報告されている[2]。本研究では、3つの valence 状態 ( $1^2\text{A}$ ,  $2^2\text{A}$ ,  $3^2\text{A}$ ) および2つの Rydberg 状態 ( $4^2\text{A}$ ,  $5^2\text{A}$ ) を考慮したシミュレーションを行い、解離生成物の分布や反応メカニズムについて詳細な理解を得ることを研究目的とした。

**【計算方法】**  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$  に対し、5状態を考慮した状態平均多配置 SCF (SA-CASSCF) 法に基づく ab initio direct trajectory シミュレーションを行った。基底関数は 6-311G(d,p) に Rydberg 軌道を表現するための関数 (O に Dunning-Hay の Rydberg 関数 (s,p)) を加えたものを用い、CASSCF の active space にはすべての valence 軌道に2つの Rydberg 軌道を加えた9電子9軌道を採用した。振動基底状態にある  $\text{H}_3\text{O}^+$  が  $\text{H}_3\text{O}$  の  $5^2\text{A}$  (Rydberg) 状態に遷移した状態を初期状態とし、原子核の運動については Newton の運動方程式、電子の自由度については時間依存 Schrödinger 方程式を用いてそれぞれ時間発展を追跡した。時間発展に必要なエネルギー勾配、非断熱結合項は MOLPRO により計算した。断熱状態間の遷移については Tully の fewest switching algorithm[3]により取り扱うこととし(ここでは隣接状態間についてのみ考慮した)、trajectory の各ステップで遷移確率を計算して乱数と比較することにより遷移するか否かの判定を行った。遷移が起る場合には、全エネルギーが保存されるように非断熱結合方向の運動エネルギーを調節した。Trajectory は初期条件を変えて99本流し、結合解離が起るまで走らせた(ただし100 fsを上限とした)。

**【結果と考察】** 99本の trajectory のうち、 $3^2\text{A}$  まで遷移したものは59本で、50本が  $\text{OH} + \text{H} + \text{H}$ 、5本が  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ 、1本が  $\text{O} + \text{H} + \text{H}_2$  へと解離し(OH距離  $> 3.0 \text{ \AA}$  で解離したとみなした)、3本は CASSCF 計算が途中で収束しなかった。解離生成物の割合については実験報告と差があるが、エネルギーの高い生成物  $\text{OH} + \text{H} + \text{H}$  が最も多く生成することが示され、最も安定な  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$  への解離は相対的に少なかった。例として、図1に trajectory に沿った物理量の変化の様子を示す。この trajectory では26.0 fs で1つ目の H 原子が解離し、34.6 fs で2つ目の H 原子が解離した。状態間遷移は4.9 fs ( $5^2\text{A} \rightarrow 4^2\text{A}$ )、5.6 fs ( $4^2\text{A} \rightarrow 3^2\text{A}$ )、9.2 fs ( $3^2\text{A} \rightarrow 2^2\text{A}$ )、33.3 fs ( $2^2\text{A} \rightarrow 3^2\text{A}$ ) で起こったが、各遷移時において断熱状態が近接し、非断熱結合項が増加して電子振幅も急激に変化している様子がわかる。図2に (a) 結合解離にいたる時間分布、(b) 状態遷移の時間分布を示す。 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$  に解離したものは20~55 fs で解離が起っており、 $\text{OH} + \text{H} + \text{H}$  に解離したものでは、15~45 fs までに H 原子が2つ解離しているものが多かった。また、 $5^2\text{A} \rightarrow 4^2\text{A}$  の遷移は15 fs、 $4^2\text{A} \rightarrow 3^2\text{A}$  の遷移は25 fs、 $3^2\text{A} \rightarrow 2^2\text{A}$  の遷移は30 fs、 $2^2\text{A} \rightarrow 1^2\text{A}$  の遷移は45 fs までに主に起っている。解離生成物のエネルギー分布などについては当日報告する。

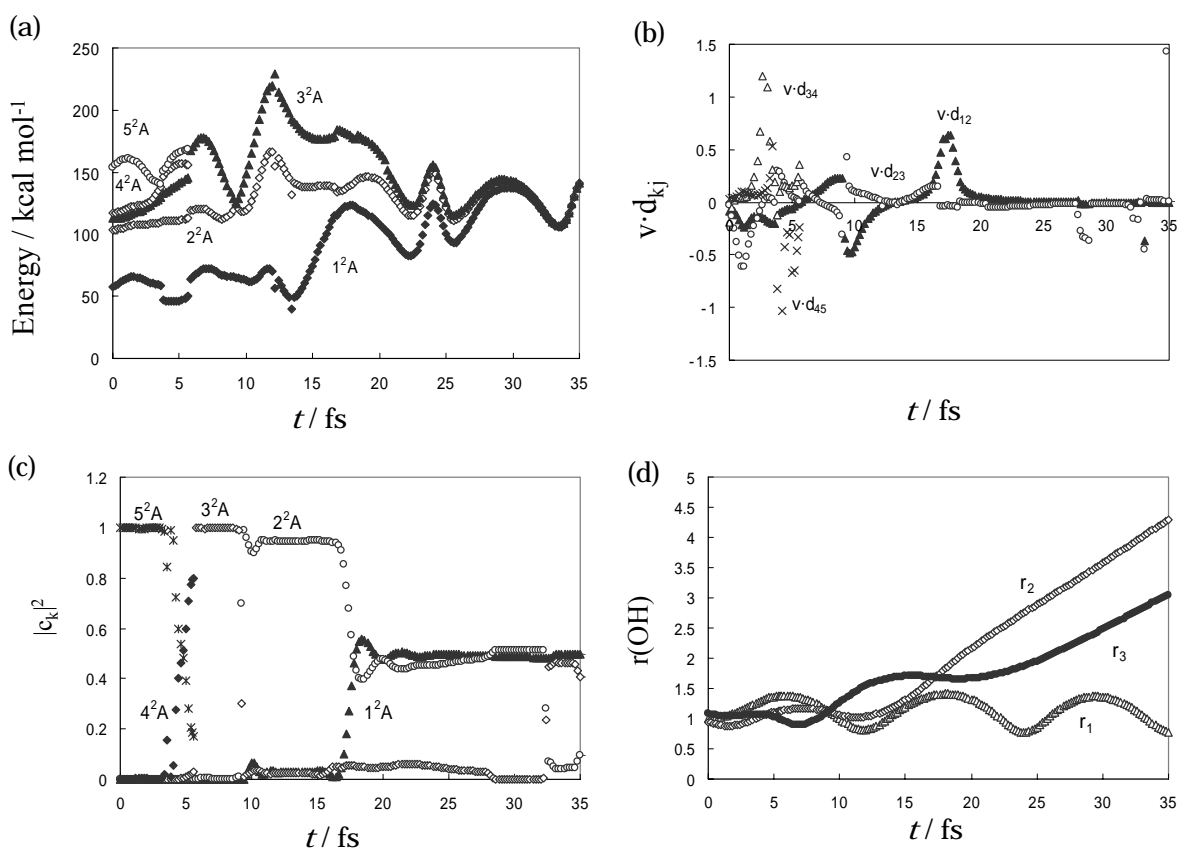


図 1 . Trajectory に沿った物理量の変化 : (a) エネルギー、(b) 非断熱結合項、(c) 電子確率振幅、(d) OH 結合距離

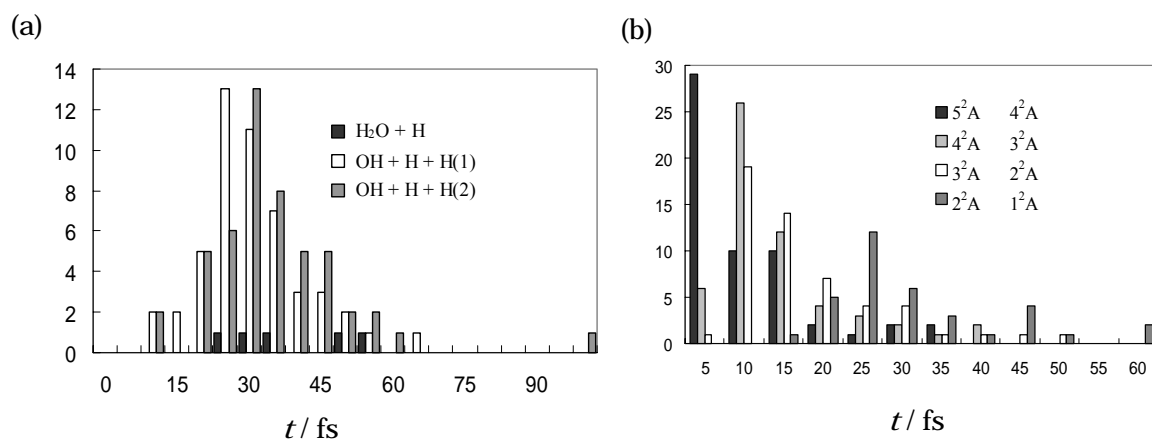


図 2 . (a) 結合解離にいたる時間分布 ; (b) 状態遷移の時間分布

### 【参考文献】

- [1] L. Vejby-Christensen et al., *Astrophys. J.*, **483**, 531 (1997).
- [2] H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4327 (2000).
- [3] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).