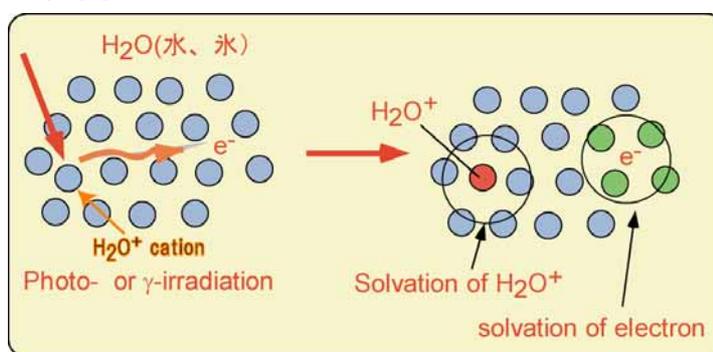


## 水クラスターの電子捕捉ダイナミクス (北大院工) 田地川 浩人

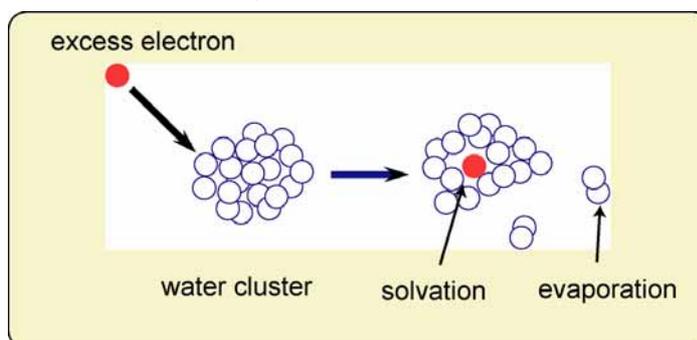
### 序

水および水クラスターに電子線あるいは X 線照射すると、その後引き続いて起こる過程として、さまざまな反応過程が存在する。水クラスターのイオン化で生じた  $\text{H}_2\text{O}^+$  は、近接する  $\text{H}_2\text{O}$  にプロトンを移動し、 $\text{H}_3\text{O}^+$  と OH ラジカルを生ずる。一方、イオン化で生じた電子は運動エネルギー緩和後、周辺の水分子に溶媒和され、いわゆる水和電子を生成する。我々は、これらの反応過程を、ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法により研究している[1]。これまでの、研究により、イオン化過程では、水ダイマー[2]および水クラスター( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>(n=3-6) [3]について研究し、イオン化により、二つの反応チャンネル(錯合体生成チャンネル、および、OH 基解離チャンネル)が、存在することを示し、これらのチャンネルを支配している因子および、プロトン移動のタイムスケールを明らかにした。また、電子捕捉過程では、ダイマーについて、その水和のメカニズムについて解明した[4]。本研究では、水クラスターの電子捕捉過程をダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法[5-7]により研究し、電子の捕捉に伴う溶媒の配向のタイムスケールおよび吸収スペクトルシフトの理論的予測を行った。



### 計算方法

まず、電子捕捉前の中性水クラスターの構造を、MP2/6-311++G(d,p)レベルで最適化した。その後、クラスターの最適化構造から、1-2 ps の時間、温度一定の条件で ab initio MD 計算を行った。系の温度を一定に保つため、熱浴緩和時間(bath relaxation time)を導入し、平均温度として 10K になるようにシミュレーションした。水クラスターを構成する分子どうしは水素結合で構成されているため、温度の効果により、クラスターは大きく揺らぎ、広い Franck-Condon (FC) 領域を示した。この温度一定の条件での MD 計算の結果より、電子捕捉前の初期構造を十数点サンプリングし初期構造とした。その後、垂直電子補足後のダイナミクス(溶媒和ダイナミクス)を反応系のトータルエネルギー一定の条件下のダイレクト・トラジェクトリー計算で追尾した。ハミルトン運動方程式を数値的に解くことにより、原子核の時間発展を求めた。すべてのダイナミクス計算は、MP2/6-311++G(d,p) レベルで行った。



## 結果と考察

各クラスターの中性構造を構造最適化した後、温度一定(10K)のab-initio MD計算により構造を発生させた。そのトラジェクトリーの中から10点、ランダムにサンプリングを行い、各構造の垂直電子付加後のダイナミクスをダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法で追尾した。

水3量体の電子捕捉のダイレクト・ダイナミクス計算結果をFigure 1に示す。垂直電子捕捉直後、過剰電子は3つの水分子の周りに、ほぼ等価に分布した。50fs後には過剰電子は、2つの水分子に分布し、100fs後には、1つの水分子に局在化した。これに伴い、系のエネルギーは急激に減少し、50fs後に-1.5kcal/molおよび100fs後に-5.5kcal/molとなった。過剰電子は、各水分子の局所的な回転により、3分子から1分子へ局在化し、全体の構造は正三角形に近いが、その後(100-300fs)、水分子間の水素結合が切れ、300fs後には、線形構造に近い形となった。水クラスターにおける電子の局在化のメカニズムについて議論する。

### References

- [1] 田地川・高田、低温科学, **2005**, 64, 31 (総説)
- [2] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. A.*, **2002**, 106, 6915.
- [3] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. A.*, **2004** 108, 7853
- [4] Tachikawa, H., *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 370, 188.
- [5] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 113.
- [6] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. B.*, **2005**, 109, 13255.
- [7] Tachikawa, H., *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, 110, 153.

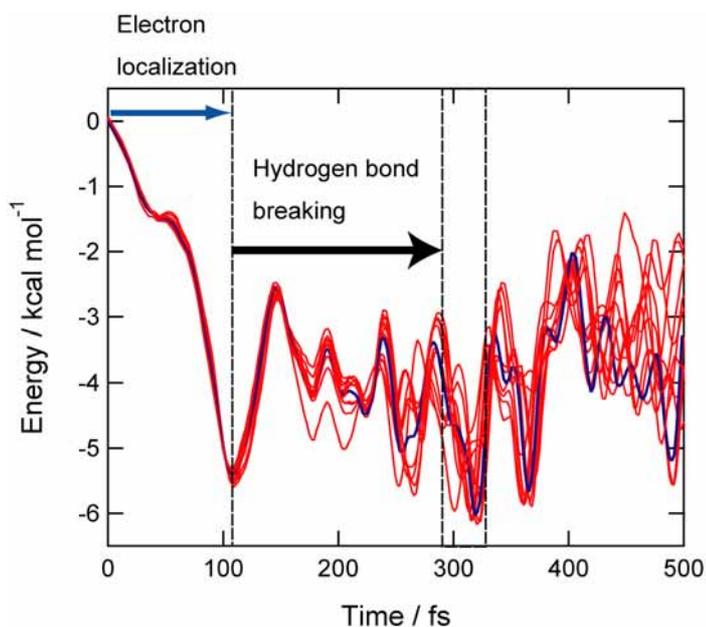


Figure 1. Effects of initial conditions on the dynamics of water trimer. Potential energies of water trimer anion after an electron attachment to neutral water trimer obtained by direct ab-initio MD calculation. Ten trajectories are run from selected points generated randomly around the optimized structure. Arrows indicate time periods of electron localization and hydrogen breaking time.

