

H₃O⁺と電子の解離的再結合反応における

ポテンシャル面からのアプローチ

(京大院理) ○安部賢治、加藤重樹

H₃O⁺とe⁻が低エネルギーで衝突すると、直接解離的なvalence状態に遷移できず、まず、高いRydberg状態に遷移する。この高いRydberg状態が低いRydberg状態へ遷移を起し、その後Rydberg状態とvalence状態の非断熱遷移を経て、生成物に至る。この過程を間接過程と呼ぶ(図 1)。

生成物はH₂O+H、OH+H₂、OH+H+H、O+H₂+Hであり、これらの生成エネルギーはポテンシャル面から計算することが可能である。

これまでの実験によると、生成物の中で2番目にエネルギーの高いOH+H+Hが最も多く生成することが分かっている。

この実験結果を理解するにあたって

- Rydberg 状態と Rydberg 状態の間での遷移のダイナミクス
 - Rydberg 状態と valence 状態の間での解離のダイナミクス
- を考慮しなくてはならない。

本研究では Rydberg 状態と valence 状態間の解離のダイナミクスについての定性的な説明をした。

反応物と生成物のエネルギー及びH₃O⁺のエネルギーを比較することにより、valence状態に解離するRydberg状態の数が限られていることが分かる。そのため、大規模な電子状態計算で精密に計算できることが分かる。今回C_{2v}を仮定した平面状のH₃Oラジカルについてポテンシャル面をmulti-reference CI法により計算した。H₃Oの基底状態は3s状態である。この状態はH₂O+Hの反応障壁(図 2)が低く、他の生成物へのチャンネルは反応障壁が大きい(図 3)。この場合、H₂O+Hへ生成する反応が主反応となり、OH+H+Hへのbranching ratioは非常に小さくなると予測される。次に励起状態についても同様に計算した。これにより、励起状態(3p_x)からOH+H+Hへの解離がおこりやすく、他の励起状態からはvalence状態に移行しないという結果を得た。次に3s状態と3p状態の間の遷移を考える必要がある。しかし、3s状態と3p状態のエネルギーギャップは大きくこの間の遷移は起こりにくいと考えられる。よってOH+H+Hが3p状態から反応するプロセスが最も多く起こっていると考えられる。

よって、定性的にはあるが実験のbranching ratioを説明することができる。

当日、詳細を発表する予定である。

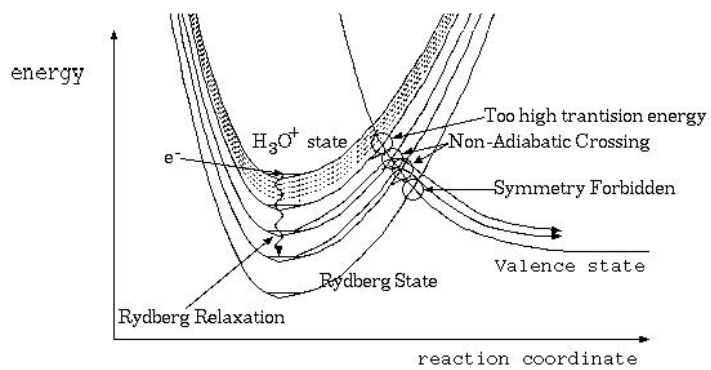


図 1：解離敵再結合反応の間接過程

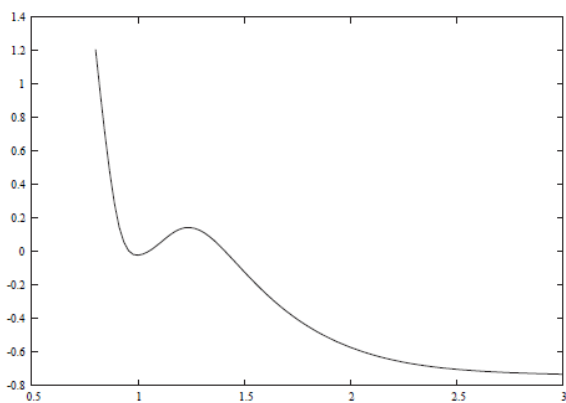


図 2： $\text{H}_3\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ の一次元ポテンシャル曲線

r :酸素原子と解離する水素原子の核間距離

(単位 距離:Å エネルギー:eV 他の図も同様)

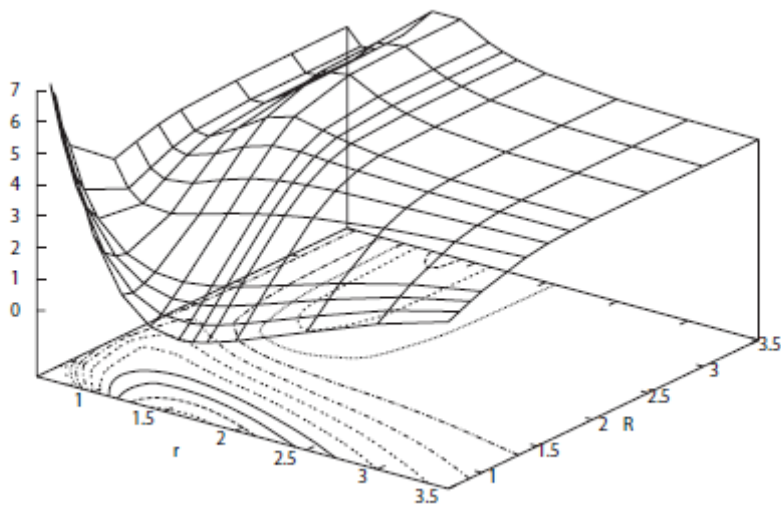


図 3： $\text{H}_3\text{O}(3s) \rightarrow (\text{OH} + \text{H}_2) / (\text{OH} + \text{H} + \text{H})$ のポテンシャル曲面

r :解離する水素分子の結合距離

R :酸素原子と解離する水素分子の間の距離