

解離性再結合反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ のab initio分子動力学シミュレーション

(北大院理¹、東大院工²)小林雄太¹、中山哲¹、野呂武司¹、石井啓策²、 武次徹也¹

take@sci.hokudai.ac.jp

極低温・超低密度な環境下で進行する星間分子の進化過程ではイオン - 分子反応が重要な役割を果たす。イオン - 分子反応により生成した陽イオン分子は、電子との解離性再結合(DR)反応によって中性化される。DR反応では、陽イオン分子の基底状態から中性分子種の解離性原子価状態に直接遷移するdirectな過程と、Rydberg状態を経由して解離が起きるindirectな過程が存在する。親分子が多原子分子イオンである場合には複数の解離チャンネルが存在するため、解離生成物の分岐比が星間分子の進化過程を理解するうえで鍵を握る。DR反応は多状態の関与する多自由度の過程であり、非断熱効果が本質的役割を果たしている。理論的アプローチにおいては断熱状態間の非断熱遷移を実装した手法が必須となる。近年、ion storage ringを利用した実験によって様々なDR反応に対して分岐比が調べられ、報告されている。これら分岐比を決定する要因をミクロスコピックな観点から明らかにするためには、量子化学計算によるポテンシャル曲面の解析ならびに動力学シミュレーションが不可欠である。我々はこれまで、非断熱遷移を考慮したab initio分子動力学法および量子波束法をDR反応 $\text{HCNH}^+ + e^-$ に適用して、星間分子雲で観測されているHNC/HCNの存在比を説明することに成功した^{1,2)}。また、 $\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$ および $\text{HD}_2\text{O}^+ + e^-$ に対して原子価状態とRydberg状態を考慮した動力学シミュレーションを行い、解離生成物の分布を定性的に再現することに成功している^{3,4)}。

今回新たにDR反応 $\text{CH}_3^+ + e^-$ を取り上げ、反応に関与する励起状態を調べ、状態遷移を考慮したab initio分子動力学シミュレーションを行って反応メカニズムとダイナミクスを調べた。量子化学計算にはMOLPROを用い、得られたエネルギー、エネルギー勾配、非断熱結合ベクトルを利用して原子核および電子の自由度を時間発展させる動力学プログラムを開発した。 CH_3^+ のDR反応では、解離チャンネルとして CH_2+H 、 $\text{CH}+\text{H}_2$ 、 $\text{CH}+\text{H}+\text{H}$ 、 $\text{C}+\text{H}_2+\text{H}$ の4種の生成物が実験的に観測されており、その分岐比は0.40 : 0.14 : 0.16 : 0.30 となることが報告されている。そこでまず上記生成物につながる4種の解離経路を設定し、MOLPROに実装されている多参照摂動(RS2C)法をTZP基底系とともに用いてポテンシャル曲線を計算し、交差点を求めた。解離に関与する励起状態は下から7番目の状態であり、交差点の CH_3^+ の平衡構造からの相対エネルギーは CH_3^+ のゼロ点振動エネルギーの範囲内にあることがわかった。そこで解離ダイナミクスの初期条件を決めるために、 CH_3^+ に零点振動エネルギーを与えてトラジェクトリーを走らせ、 CH_3 の7番目の電子状態との交差点をモニターして初期条件を定めた。解離ダイナミクスの結果はすべて $\text{CH}_2 + \text{H}$ となり、 CH_2 はスピン1重項の状態を取ることが示された。

REFERENCES

- 1) T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophys. J.*, **608**, 323-329 (2004).
- 2) K. Ishii, A. Tajima, T. Taketsugu, and K. Yamashita, *Astrophys. J.*, **636**, 927-931 (2006).
- 3) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 511-518 (2006).
- 4) M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Theor. Chem. Acc.*, in press.