

量子化学計算に基づく分子動力学と分光学

～星間分子の励起ダイナミクスから希ガス化合物の理論予測まで～

武次 徹也

北海道大学大学院理学研究院化学部門(〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8 丁目)

【緒言】 量子化学計算では与えられた分子座標に対して電子状態の Schrödinger 方程式を近似的に解き、電子波動関数と断熱ポテンシャルエネルギーに基づいて分子の物性や反応性を議論する。ポテンシャルエネルギーの核座標に関する微分を利用すると古典的な分子動力学計算が可能となり、平衡構造近傍のポテンシャルエネルギー曲面に基づき振動-回転自由度に対する Schrödinger 方程式を解くと分子の分光定数を得ることができる。本講演では、我々のグループで行っている最近の研究から、非断熱遷移を考慮した励起状態に対する *ab initio* 分子動力学シミュレーションと希ガス原子を含む新規化合物を理論予測した研究について紹介する。

【星間分子の励起ダイナミクス】 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においては、イオン-分子反応が主要な役割を果たす。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 (Dissociative Recombination: DR) 反応によって中性化される。DR 反応は陽イオン分子が電子と結合して中性分子種の解離性の電子状態に遷移することにより進行するが、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 反応は中性分子種の解離性・Rydberg 励起状態が関与する多状態の過程であり、さらに複数の解離チャンネルが存在する場合には多自由度の問題として捉えなければならない。本研究では、DR 反応に対して分子系の全自由度が自動的に取り込まれる *ab initio* 分子動力学法を適用し、解離生成物の分岐比や反応メカニズム・ダイナミクスの詳細を調べることを目的とする。具体的シミュレーションの対象として、実験により分岐比が報告されている二つの反応 $\text{HCNH}^+ + e^-$ [1], $\text{H}_3\text{O}^+ + e^-$ [2] を取り上げる。シミュレーションの詳細については講演で述べる。

【希ガス化合物の理論予測】 2000 年に H-Ar-F 化合物が実験的に見つかって以来、希ガス元素を含む化合物に対する実験的・理論的研究が活発に行われている。我々は最近、新規希ガス(Ng)化合物として Ng-Pt-Ng⁺ および Ng-Pd-Ng⁺ が安定に存在しえることを理論計算に基づき予測した[3]。計算レベルは CCSD(T)法であり、相対論効果は Douglas-Kroll のスキームで考慮し、相対論の枠組みで決められた全電子基底関数系を用いている。分子構造、振動解析、非調和を考慮した振動準位の見積もりはすべて BSSE 補正したポテンシャル曲面に基づき行った。Pt 原子では ³D(*d⁹s¹*)状態が基底状態であるが、希ガス原子が近づくと三重項状態は反発し、一方 Pt (¹S: *d¹⁰*)に由来する一重項状態は大きく安定化する。Ar-Pt-Ar, Kr-Pt-Kr, Xe-Pt-Xe に対し、Pt(³D) + 2Ng を解離極限としたとき結合エネルギーはそれぞれ 8.2, 17.9, 33.4 kcal/mol と見積もられた。結合メカニズムや分光定数の詳細については講演で述べる。

【参考文献】

- [1] T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophys. J.*, **608**, 323 (2004).
- [2] M. Kayanuma, T. Taketsugu, and K. Ishii, *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 511 (2006).
- [3] Y. Ono, T. Taketsugu, and T. Noro, *J. Chem. Phys.* **123**, 204321 (2005).