



Title	宇宙の化学反応を実時間で追う：ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法によるアプローチ
Author(s)	田地川, 浩人
Citation	低温科学, 78, 141-153
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.141
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77776
Type	departmental bulletin paper
File Information	17_p141-153.LT78.pdf



宇宙の化学反応を実時間で追う：ダイレクト・アブイニシオ分子動力学法によるアプローチ

田地川 浩人^{1)*}

2019 年 10 月 31 日受付, 2019 年 11 月 7 日受理

光や宇宙線によって誘起される分子, およびクラスターの化学反応は, 放射線化学, 溶液化学および宇宙化学等における反応初期過程として極めて重要な役割を演じる. しかしながら, その複雑さのため, 初期反応メカニズムに関してほとんどわかっていないのが現状である. 本稿では, 筆者らによるダイレクト・アブイニシオ分子動力学法による分子クラスターの光反応ダイナミクスに関する理論的研究を紹介する.

Reaction dynamics of molecular clusters in space: application of direct Ab initio molecular dynamics method

Hiroto Tachikawa¹

Chemical reactions of molecules and clusters induced by light and cosmic rays play an extremely important role as initial reaction processes in radiation chemistry, solution chemistry, and cosmology. However, because of its complexity, little is known about the initial reaction mechanism. In this review article, we introduce previous theoretical studies on the photoreaction dynamics of molecular clusters by the direct ab initio molecular dynamics method.

キーワード: クラスター, プロトン移動反応, 溶媒和電子, イオン-分子反応, 星間反応
cluster, proton transfer reaction, solvated electron, ion-molecule reaction, interstellar reaction

1. 序論

水クラスターに光や電子線を照射すると, 水分子が光励起 (あるいはイオン化) し, その後, さまざまな反応過程へ至る (Yabushita et al., 2004; Kawasaki et al., 2004; Hammer et. al., 2004). イオン化ポテンシャルより低いエネルギー領域の光照射の場合, 水分子は励起状態から水素原子の脱離を起こし, その水素原子が, 水素結合のネットワークを逐次的に破壊することによって, 構造の

乱れを引き起こす. また, イオン化ポテンシャルよりも高いエネルギー領域の光を照射すると, 水分子のイオン化後, 種々の反応過程を経由し, エネルギー緩和する.

図 1 に, 水クラスター (氷) の光化学反応の概念図を示す. 水分子のイオン化で生じた水分子イオン (H_2O^+) は, 近接する水分子 (H_2O) にプロトン移動 (PT) を起し, その後, 多段階の反応を経てエネルギー緩和することにより反応が終了すると考えられている. 一方, 水分子のイオン化で生じた電子は, 水分子に捕捉され, いわゆる水和電子が生成する. しかしながら, それらの初期反応過程は, 非常に高速であるため, 反応ダイナミクスについての情報は極めて限られている. 特に, 反応に要する時間スケール, 反応中間体の構造, 電子状態および寿命についての情報は皆無である. これは, バルクの水 (氷) の光照射では, 励起状態, イオン化および電子付加反応が系内で同時に起こり, 反応過程が極めて複雑であり, 単一の反応過程を追うことが困難であるためである.

*連絡先

田地川 浩人

北海道大学大学院工学研究院応用化学専攻

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

e-mail: hiroto@eng.hokudai.ac.jp

1) 北海道大学大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

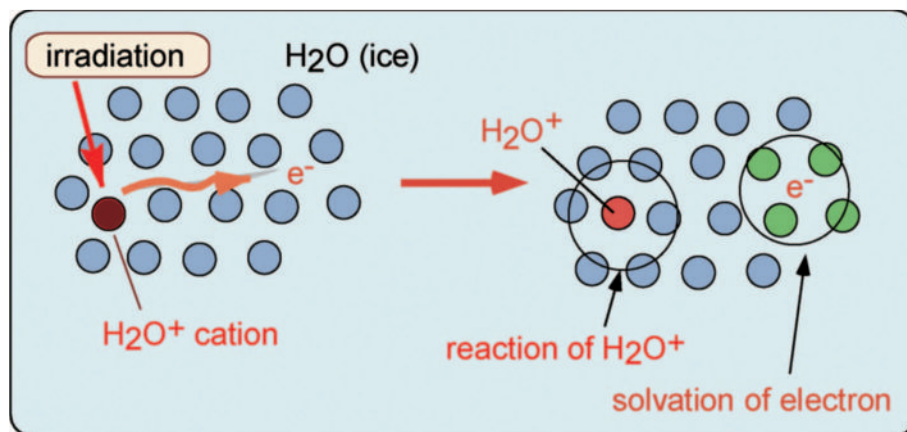


図1：水クラスター（氷）への光照射後の反応過程の概念図。光照射により、水分子のイオン化が起こる。その後、イオン化した H₂O⁺ の反応、および放出した電子の溶媒和が起こる。

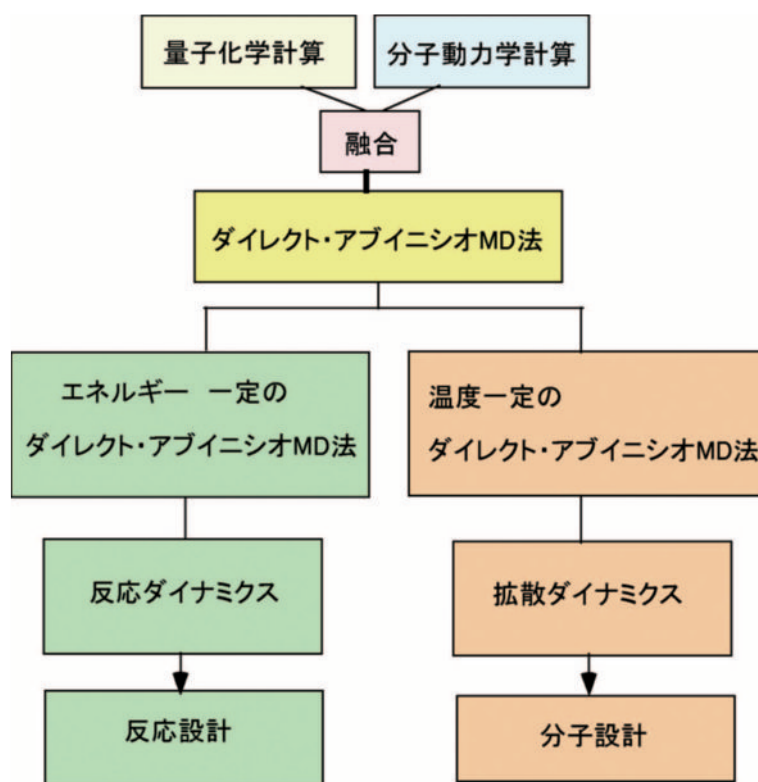


図2：ダイレクト・アブイニシオ分子動力学（AIMD）法の概念図。

近年、少数の分子クラスターからのアプローチが行われるようになってきた。これは、いわゆるボトムアップによるアプローチに相当し、少数分子クラスターおよびナノサイズクラスターから、バルクの情報を得ようとする試みである。水分子クラスターのイオン化に関しては、単分子からナノサイズまでいくつかの研究がなされており、主にイオン化後の生成物についての情報が得られている。本稿では、筆者らが行っているダイレクト・アブイニシオ分子動力学（AIMD）法による理論的研究をもとに、分子クラスターのイオン化ダイナミクスのメカニズムについて最新の研究を紹介する。

2. ダイレクト・アブイニシオ分子動力学（AIMD）法とは

AIMD 法は、量子化学計算と古典分子動力学（MD）計算を融合したハイブリッドな計算方法であり、（1）エネルギー一定の条件下で、反応ダイナミクスを、（2）温度一定の条件下で、拡散ダイナミクス等の動的過程を非経験的に計算する有力な計算法の一つである（Tachikawa and Kawabata, 2016a; Tachikawa, 2018; Tachikawa et al., 2018; Tachikawa et al., 2019; Tachikawa, 2015）。図2に、AIMD 法の概念図を示す。

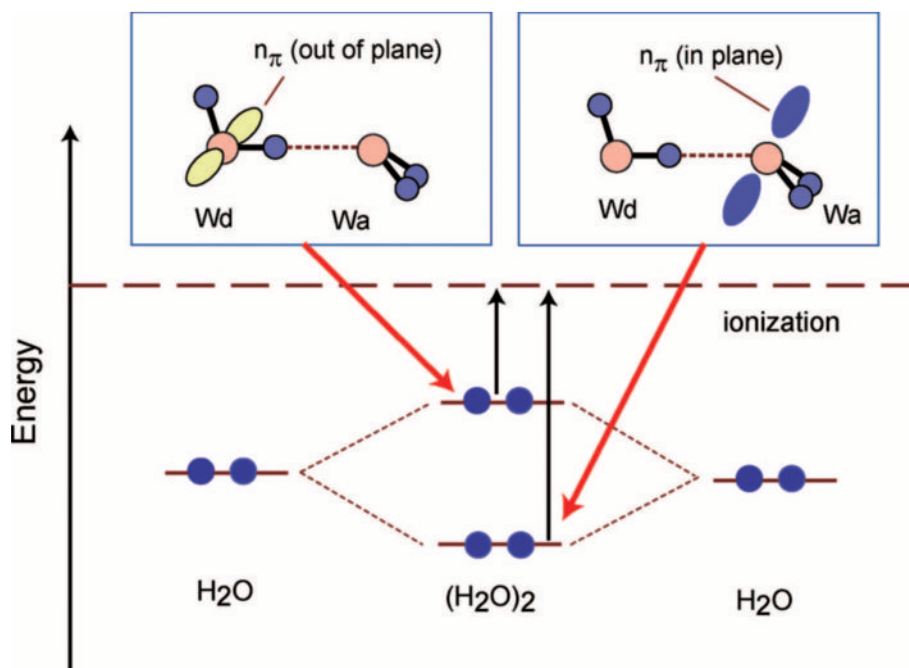


図3：水ダイマーの最高被占軌道（HOMO）付近の分子軌道の概念図．HOMOは、プロトン・ドナーの水分子（Wd）の非結合電子対（ n_{π} ）軌道からなる．HOMO-1は、プロトン・ドナーの水分子（Wa）非結合電子対（ n_{π} ）軌道からなる．水ダイマーのイオン化では、これら2つの軌道が関与する．

従来の量子化学計算では、電子密度等の電子状態や分子構造（静的特性）を精度良く計算できるが、ハミルトニアンに時間や温度の項が入ってないため、反応や拡散の時間発展を追えない本質的な欠点を持つ．一方、時間および温度を考慮する方法である従来の古典MD法では、結合の組み換えを伴う系、および電子状態が時間により変化する系については、まったく適用できない重大な欠点を持つ．これに対し、AIMD法では、各時間ステップで量子化学計算をするため、結合の変化および電子状態の変化を伴う系について、非経験的に計算できる利点を持つ．また、温度項も同時に考慮しているため、拡散現象を非経験的に取り扱える．そのため、従来の計算方法で不可能であった系を、実験に先駆けて理論的に予測可能となる．

3. 水ダイマーのイオン化

3.1. 構造と電子状態

水分子（単分子）は、イオン化エネルギー $I_p = 12.61$ eV でイオン化され、 H_2O^+ と電子になる．水単分子の光イオン化効率曲線は、エネルギー 12.61 eV で急激に立ち上がるスペクトルを示す．この鋭い立ち上がりは、狭い Franck-Condon 領域から単一のエネルギーレベルへのイオン化を示唆する．水分子の最高被占軌道（high-

est occupied molecular orbital, HOMO）は、酸素原子の非結合 2p 軌道（ n_{π} ）からなり、電子は 12.61 eV の結合エネルギーを持つ．

これに対し、2量体（ダイマー）のイオン化過程は、複雑である．水ダイマーの構造は、図3に示すようなニアーフフォーム構造を取っている．2つの水分子のうち、一つはプロトン・ドナータイプの水分子（Wd：proton donor）、もう一つは、プロトン・アクセプタータイプの水分子（Wa：proton acceptor）の2種類の水分子から構成される．もし、二つの水分子の置かれている環境が同じであるとする、イオン化状態は2重縮退するが、水ダイマーは構造的な非対称性のため、イオン化状態として二つの低いエネルギー状態が存在することになる．

水ダイマーの HOMO は、Wd 分子の 2p 軌道からなる（ n_{π} , out of plane）．それより一つ低い軌道（HOMO-1）は、Wa 分子の 2p 軌道（ n_{π} in-plane）からなる．これらの軌道のエネルギー差は小さいため、水ダイマーのイオン化においては、2つのイオン化状態を考える必要がある．イオン化状態の基底状態は、Wd から電子が抜けた分子面に垂直な電子状態（ $^2A''$ ）であり、第一励起状態（ $^2A'$ ）は、Wa 分子の面内の 2p 軌道から電子が抜けた状態である．そのため、水ダイマーをイオン化した場合、接近した2つのイオン化状態からの反応が予測される．水ダイマーのイオン化状態では、 $^2A''$ 状態が基底状態

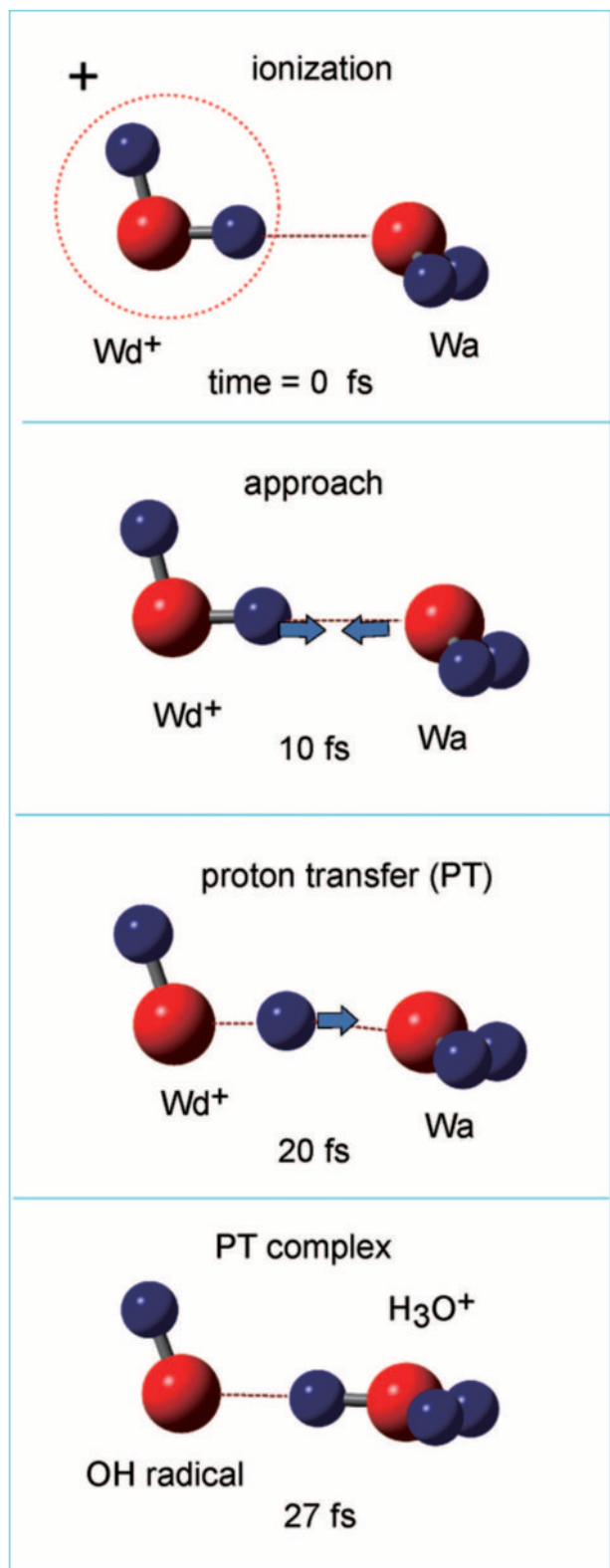


図4: ダイレクト・アブイニシオ分子動力学 (AIMD) 法で求めた水ダイマーカチオンの反応ダイナミクス. カチオンの基底状態 ($^2\text{A}''$) へイオン化後のスナップショット. イオン化後, Wd のプロトンが水素結合鎖に沿って移動し, (H_3O^+) OH 錯合体が生成する. 計算は, MP2/6-311++G(d,p) レベル.

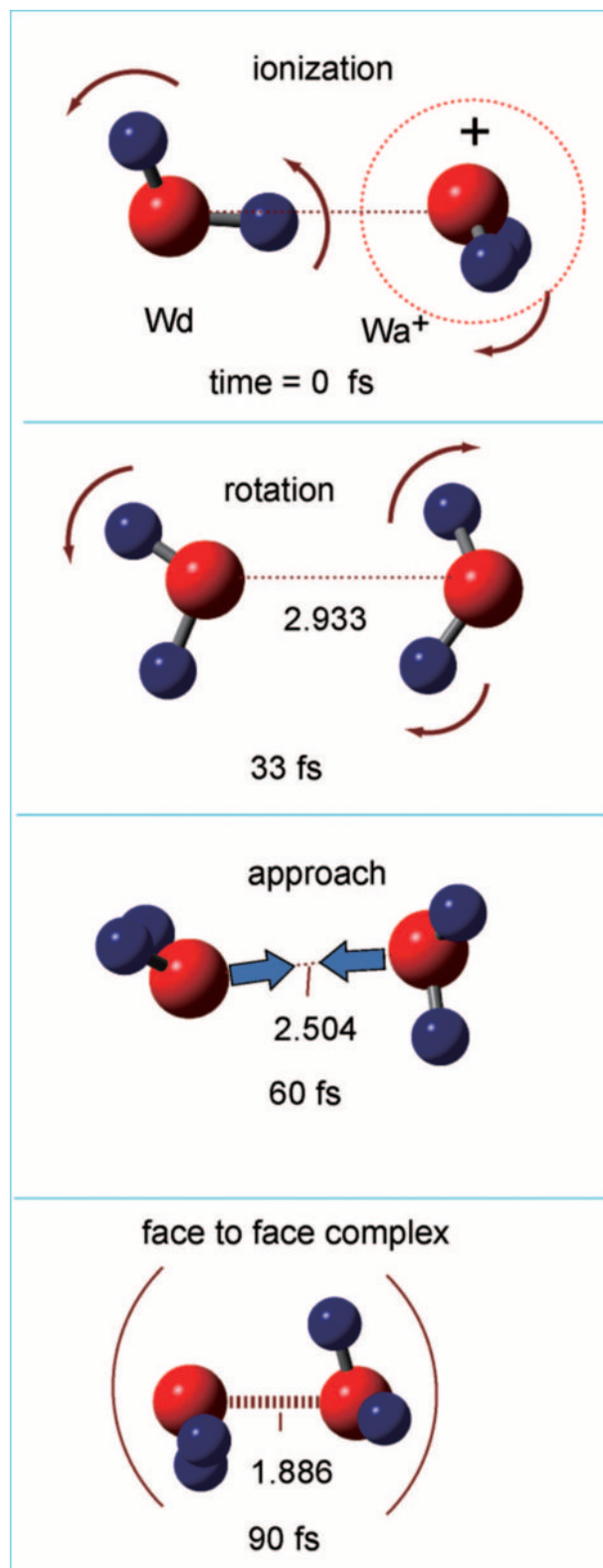


図5: 水ダイマーカチオンの励起状態 ($^2\text{A}'$) へイオン化後のスナップショット. イオン化後, 2つの水分子は回転し, face-to-face 型の錯合体が生成する.

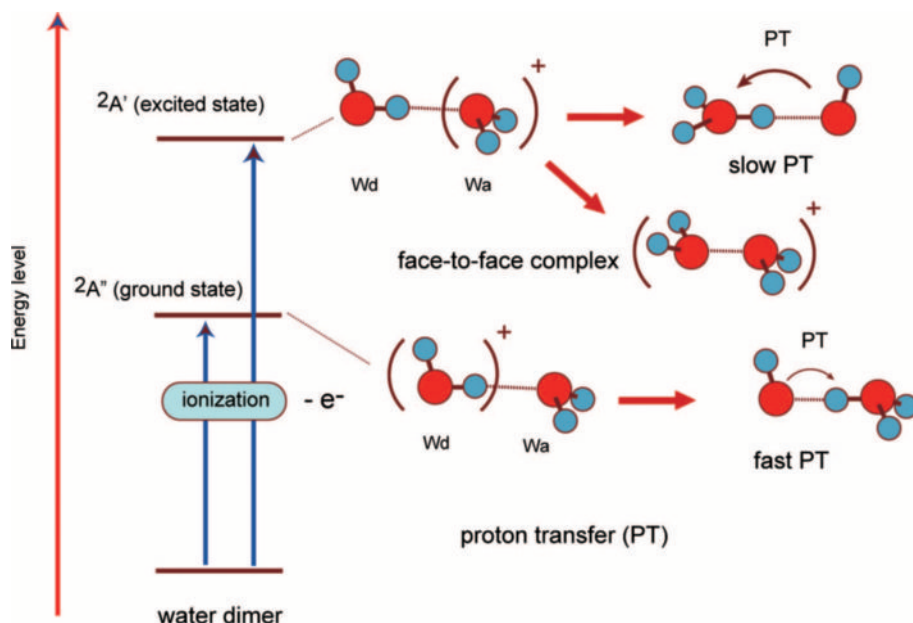


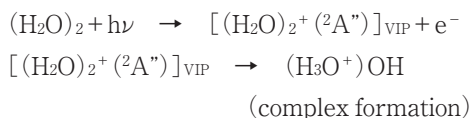
図6：水ダイマーのイオン化後の反応の概念図。

で、 $2A'$ は第一励起状態に相当し、約 0.5-1.0 eV 程度高いエネルギーを持つと予測されている。

3.2. イオン化後の反応ダイナミクス（基底状態）

水ダイマーのイオン化状態には、接近した2つの電子状態が存在する。図4に、中性の水ダイマーから基底イオン化状態へ励起した反応ダイナミクスのスナップショットを示す。

イオン化直後（時間ゼロ）では、 $(H_2O)_2^+$ は、中性の構造（リニアフォーム）を取っている。イオン化により、水分子（Wd）にカチオンホール（正孔）が局在化し、その後、 $H_2O^+(Wd)$ から $H_2O(Wa)$ が接近し（10 フェムト秒(fs)）、およそ 20 fs で、 $H_2O^+(Wd)$ から $H_2O(Wa)$ へ向かってプロトン移動が起きる。25-30 fs で、反応が終了し、 H_3O^+ と OH からなるイオン-ラジカル錯合体 (H_3O^+)OH が生成する。したがって、低いイオン化状態（カチオンの基底状態： $2A''$ ）へのイオン化ダイナミクス後の反応は以下の式で表せる。



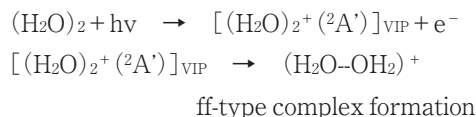
ここで、 $[(H_2O)_2^+ (^2A'')]_{VIP}$ は、垂直イオン化状態を示す。まず、ダイマーのイオン化後、プロトン・ドナー（Wd）からアクセプター（Wa）へプロトン移動し、 H_3O^+ と OH からなるイオン-ラジカル錯合体 (H_3O^+) OH が生成する。この錯合体は、過剰エネルギーを与えない限り、解離しない。

3.3. イオン化後の反応ダイナミクス（励起状態）

水ダイマーの高いイオン化状態（励起状態）へ遷移した場合のダイナミクス計算結果を図5に示す。

イオン化後、ホールは、Wa に局在化する（時間=0 fs）。Wd のプロトンが $(Wa)^+$ カチオンの方向へ向いているため、プラス-プラスのクーロン反発が働き、Wd、および $(Wa)^+$ カチオンの回転が起こる。その回転後、Wd の酸素原子が $(Wa)^+$ の酸素原子の方向へ配向すると、逆にプラス-マイナスのクーロン引力が働き、2つの分子は、接近を始める（60 fs）。最終的に、水2分子の酸素原子が向き合った Face-to-face (ff) 型の錯合体が生成する（90 fs）。

励起状態へのイオン化後のダイナミクスでは、以下の反応により、



ff-型の錯合体生成へ至る。

3.4. まとめ

水ダイマーカチオンの初期反応過程は、図6のようにまとめることができる。（Tachikawa, 2017a; Tachikawa, 2017b）

水ダイマーのカチオン状態は、2つの電子状態（基底状態、および励起状態）からなる。基底状態（ $2A''$ ）では、プロトン・ドナーの水分子（Wd）がイオン化し、ホールが局在化する。その後、 Wd^+ は、プロトンアクセプター

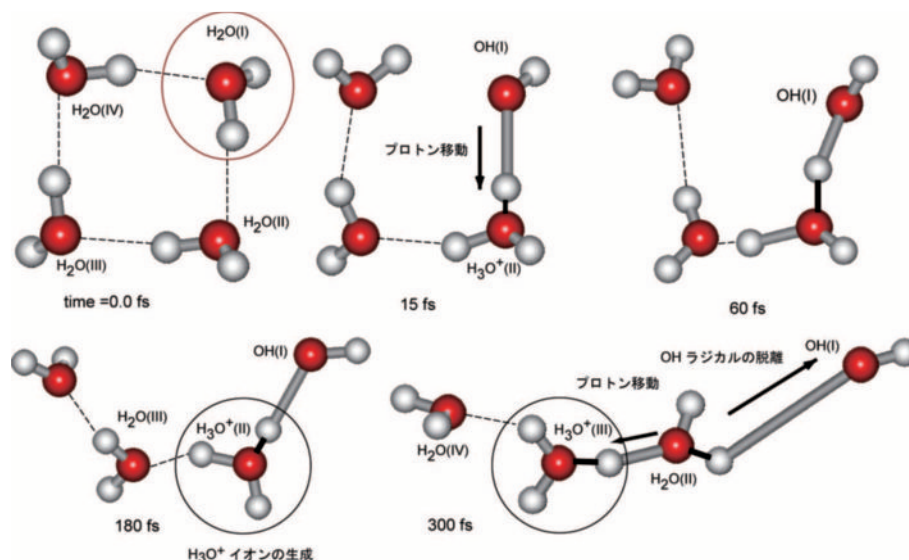


図7：水4量体のイオン化後のスナップショットの一例。イオン化後、15 fs 程度の時間内に、プロトン移動が起きる。反応の最終段階で（300 fs）、OH ラジカルの脱離が起きる。計算は、MP2/6-311++G(d,p) レベル。

の水分子 (Wa) へ接近し、十分に接近した後、Wd⁺ から Wa へプロトン移動が起きる。生成物は、H₃O⁺ と OH ラジカルからなるイオン-ラジカル錯合体 H₃O⁺-OH である。

一方、励起状態 (²A') へのイオン化では、Wa がイオン化する。Wa⁺ のホールと Wd のプロトンの反発により、両分子が回転し、最終的に安定な ff 型の錯合体を生成する。反応の一部は、Wa⁺ から Wd へのプロトン移動を起こす。

4. 水クラスターのイオン化ダイナミクス

4.1. 水4量体のイオン化

水クラスターのイオン化ダイナミクスの例として、水4量体クラスターについて解説する。中性の水4量体は、図7 (time=0.0 fs) に示したような、4つの水分子が水素結合した環状構造が最も安定である。この水4量体のイオン化に伴う反応のスナップショットを図7に示す。(Tachikawa and Takada, 2016a; Tachikawa and Takada, 2016b; Tachikawa and Takada, 2015)

時間ゼロで水4量体がイオン化すると、カチオンホールが水分子 H₂O(I) に局在化する。H₂O(I) が正電荷になるため、プロトンを配向していた H₂O(IV) が、クーロン反発のため反対方向へ回転し、中性4量体で存在した H₂O(I)-H₂O(IV) 分子間の水素結合は消滅する。イオン化15フェムト秒 (fs) 後に、プロトンが H₂O⁺(I) から H₂O(II) へ移動し、H₃O⁺ と OH からなるイオン-ラジカ

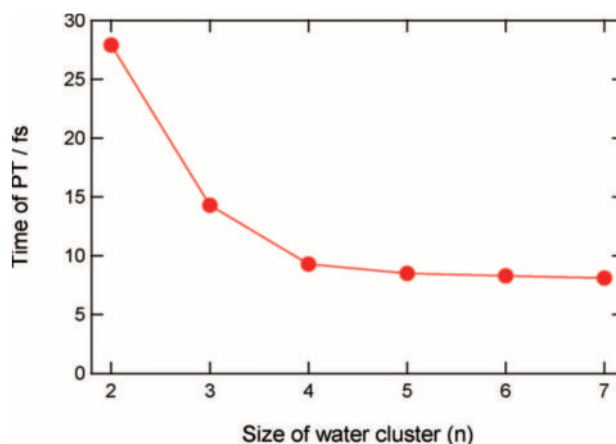


図8：プロトン移動 (PT) に要する時間 (fs) のクラスターサイズ依存性。

ル錯合体を生成する。H₃O⁺ と OH ラジカルは、エネルギー的な引力 (アフィニティ) を持つため、この段階では、(H₃O⁺)OH イオン-ラジカル錯合体として存在し、OH 脱離は起きない (60-180 fs)。このイオン-ラジカル錯合体の寿命の間に、第2のプロトン移動が H₃O⁺(II) から H₂O(III) へ起きる (200-250 fs)。このプロトン移動により、H₃O⁺ と OH の間に水分子が1つ存在し、OH と H₃O⁺ 間のアフィニティが消滅する。そのため、急速に OH ラジカルがクラスターから脱離する。水5量体および6量体について同様な計算を行ったところ、第2プロトン移動後、OH ラジカルの脱離が起き、4量体とほぼ同じ結果が得られた。

水クラスターカチオン (H₂O)_n (n=2-7) におけるプロ

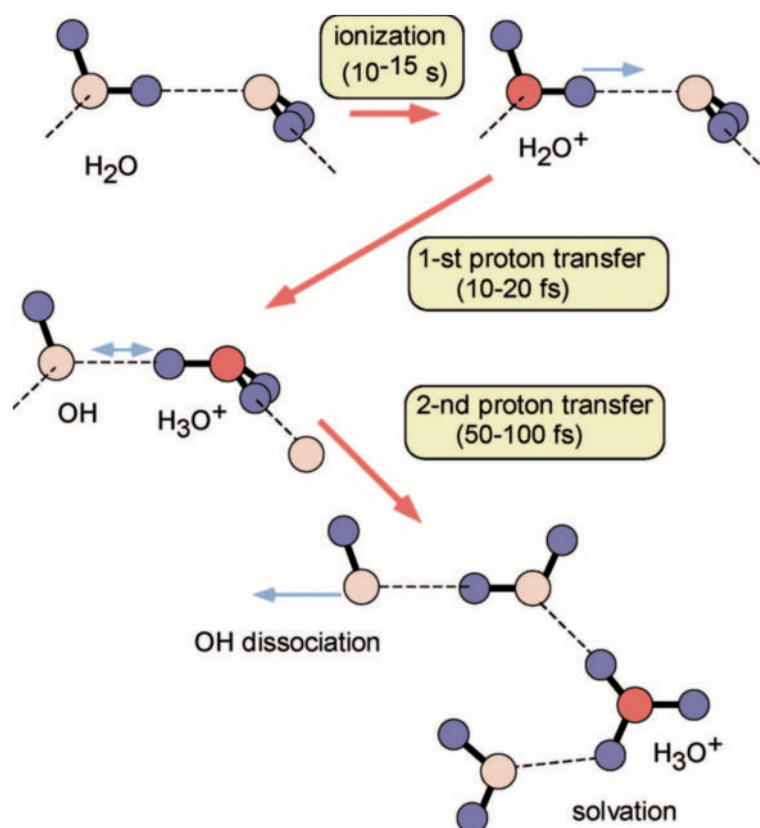


図9：水クラスターのイオン化後の反応の概念図。

トン移動速度のクラスターサイズ依存性を図8に示した。

プロトン移動速度は、28.4 fs ($n=2$), 15.1 fs ($n=3$), 9.9 fs ($n=4$), 8.7 fs ($n=5$), 8.5 fs ($n=6$), 8.3 fs ($n=7$) と計算され、クラスターサイズ (n) の増加とともに減少し、 $n=6-7$ で、極限值 (8 fs) に達した。

4.2. クラスターのイオン化ダイナミクスのモデル

図9に、計算から得られた水クラスターのイオン化ダイナミクスのモデルの概念図を示す。

水の水素結合ネットワークに光が当たると、水分子のイオン化が、1 fs 程度で起こる。その後、イオン化した水分子イオン (H_2O^+) は、プロトンを放出し、水素結合ネットワークに沿って隣の水分子にプロトンを受け渡す。このプロトン移動により、OH ラジカルと H_3O^+ からなる錯合体 (イオン-ラジカル錯合体) が生成する。この第一のプロトン移動過程は、10-20 fs 程度の極めて短いタイムスケールで進行する。その後、50-100 fs 秒後に第二のプロトン移動が起き、OH ラジカルと H_3O^+ の間のエネルギー的な引力が消滅する。その瞬間、OH ラジカルが放出され、イオン化過程が終了する。これが、水クラスターのイオン化初期過程の本質である。

5. 水クラスターの電子捕捉ダイナミクス

水クラスターの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、いわゆる水合電子を生成する。ここでは、水クラスターによる過剰電子の捕捉過程をダイレクト・アブイニシオ MD 法で捉えた結果を紹介する。

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、その構造から、1-2 ピコ秒 (ps) の時間、温度一定 (10 K) の条件で AIMD 計算を行った。この計算で得られた構造より、電子捕捉前の初期構造を10点サンプリングし初期構造とし、その後の垂直電子捕捉後のダイナミクス (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 AIMD 計算で追尾した。

水3量体への電子付加後のスナップショット、およびスピン密度分布を図10に示す。垂直電子捕捉直後 (時間ゼロ)、過剰電子は3つの水分子の周りに、ほぼ等価に非局在化した。50 fs 後には過剰電子は、2つの水分子に分布し、100 fs 後には、1つの水分子に局在化した。この電子の局在化は、結合の切断や溶媒全体の再配向ではなく、水分子自身が (その位置を変えずに) 分子回転す

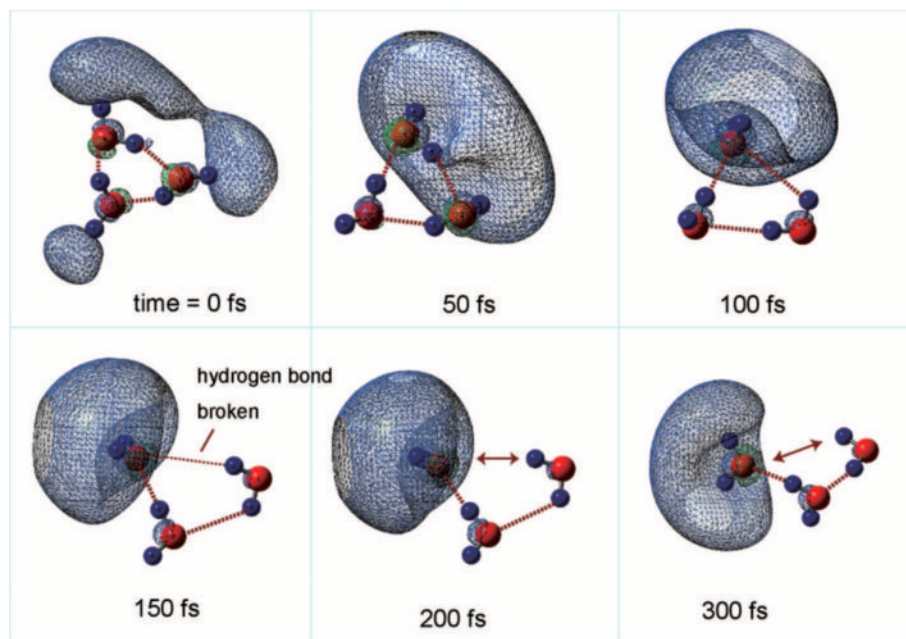


図 10：水 3 量体の電子捕捉後のスナップショットと過剰電子のスピン密度。計算は，MP2/6-311++G(d,p) レベル。

ることにより生じる。これに伴い，系のエネルギーは急激に減少し，50 fs 後に -1.5 kcal/mol および 100 fs 後に -5.5 kcal/mol となった。このように，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 分子へ局在化する。この段階では構造は正三角形に近いが，その後 (100–300 fs)，水分子間の水素結合の開裂が起き，300 fs 後には，水和構造が完成した。水クラスターの構造変化 (三角形→リニアフォーム) の理由は，水 3 量体がダイポールモーメントを最大になるように変形することにより，電子を安定に捕捉するためである。他のサイズのクラスターにおいても，ダイポールモーメント最大への構造変化が確認された。

以上より，水和電子生成の初期過程は，(1) 水クラスターへの過剰電子の非局在化，(2) 水分子の局所自己回転による電子の局在化 (~ 100 fs)，(3) 水素結合の開裂 (100–300 fs) および (4) 溶媒の再配向 (300–400 fs) により構成されることが明確に示された。

6. 氷表面に吸着したアンモニアダイマーの光反応

宇宙における化学進化の機構解明は，宇宙物理のみならず，生命の起源と関連して重要なテーマである。3 次元の宇宙空間における氷表面は，宇宙における化学進化の 2 次元反応場を提供する。では，氷表面反応と気相反応は，どのような違いがあるのだろうか？ 本章では，

氷表面に吸着したアンモニアダイマーの光イオン化後のダイナミクスを理論的に研究した結果を解説する。(Tachikawa, 2016a; Tachikawa, 2016b)。

研究方法として，ONIOM (オニオム，our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics) 法と組み合わせたダイレクト・アブイニシオ MD 法を開発し，光イオン化後の反応ダイナミクスを実時間で追尾した。アモルファス氷表面は，水分子 48 個からなるクラスターを作成し，その表面にアンモニアダイマーを乗せ構造最適化した。ダイマー領域を，MP2/6-311++G(d,p) レベルで，氷領域を PM3 レベルの ONIOM とした [計算レベル：(MP2/6-311++G(d,p) : PM3)]。まず，これらの系の中性状態について構造最適化を行った。その後，ゼロ点振動を考慮した AIMD 計算により，1ps 間，中性状態でトラジェクトリーを走らせた。この計算結果より，30 ポイントの座標および運動量ベクトルをサンプリングし，垂直イオン化後の反応を実時間で追尾した。また，氷表面が反応速度，および反応メカニズムへ及ぼす効果を明らかにするため，気相でのダイマーの反応ダイナミクスを，MP2/6-311++G(d,p) レベルで計算し，氷表面のダイナミクスと比較した。

MP2/6-311++G(d,p) : PM3 レベルでの構造最適化の結果，氷表面でのアンモニアダイマーの分子間距離 $R_{NN}=3.174\text{\AA}$ ，および，水素結合の距離 $r_1=1.790\text{\AA}$ が得られた。アンモニアダイマーは，プロトンドナー・タ

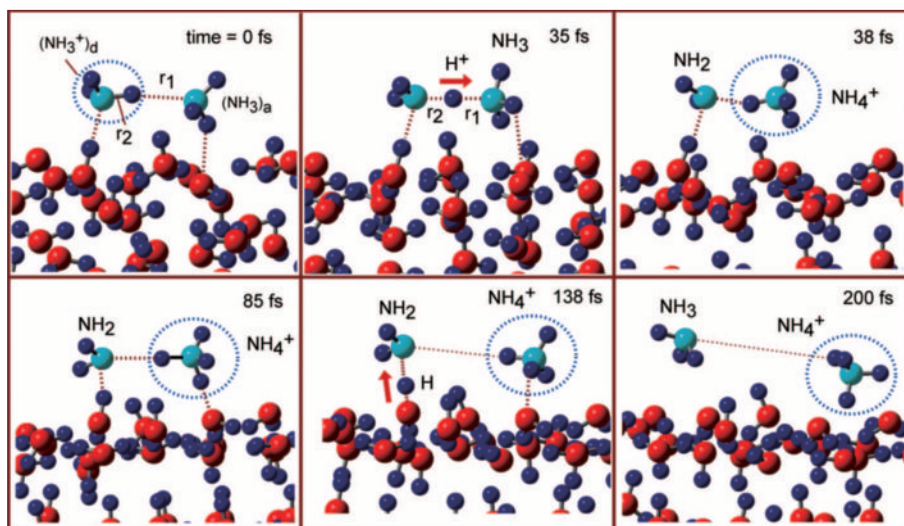


図 11: 氷表面に吸着したアンモニア・ダイマーの光イオン化後の反応ダイナミクス. 計算は, ONIOM 法を組み込んだダイレクト・アブイニシオ分子動力学 (AIMD) 法による. 計算は, MP2/6-311++G (d, p): PM3 レベル.

イブのアンモニア分子 (NH_3)_d とプロトン・アクセプタータイプのアンモニア分子 (NH_3)_a の 2 種類から構成される. イオン化後のスナップショットを図 11 に示す.

イオン化直後 (time=0 fs), ホールは (NH_3)_d に局在化する. その後, (NH_3)_d から (NH_3)_a がわずかに接近し (35 fs), ドナーからアクセプターへプロトンが移動する (3 fs). このプロトン移動に要する時間は, 38 fs である. プロトン移動後, ($\text{NH}_2\text{-NH}_4^+$) 錯合体が生成するが (85 fs), プロトンを受け取った NH_4^+ が, 氷表面の水分子に溶媒和され (138 fs), NH_2 と NH_4^+ に分解し反応が完結する. 錯合体の寿命は, 100-150 fs である. 最終的に, NH_2 ラジカルは, 水分子から水素原子を引き抜き, アンモニア分子 (NH_3) となって氷表面から離脱した (200 fs).

同様な計算を気相中のアンモニアダイマーについて行ったところ, プロトン移動の速度として, 50 fs が得られ, 氷表面の反応より, 極めて遅い. これらの結果は, 氷表面がプロトン移動速度を加速していることを示している. また気相中では, ($\text{NH}_2\text{-NH}_4^+$) 錯合体は解離せず, 中間体の寿命が無限大となった. 同様な計算を, 水ダイマー系へ行ったところ, アンモニアダイマーと同様, 氷表面がプロトン移動速度を加速する結果が得られた.

7. 水クラスター中の二酸化炭素の光反応

彗星の表面は, CO , CO_2 , H_2O , およびチリに覆われている. 表面の分子は, 宇宙線や太陽風により, 光励起やイオン化を起こすが, その反応生成物, および反応メカニズムについての情報は極めて少ない. 特に, CO お

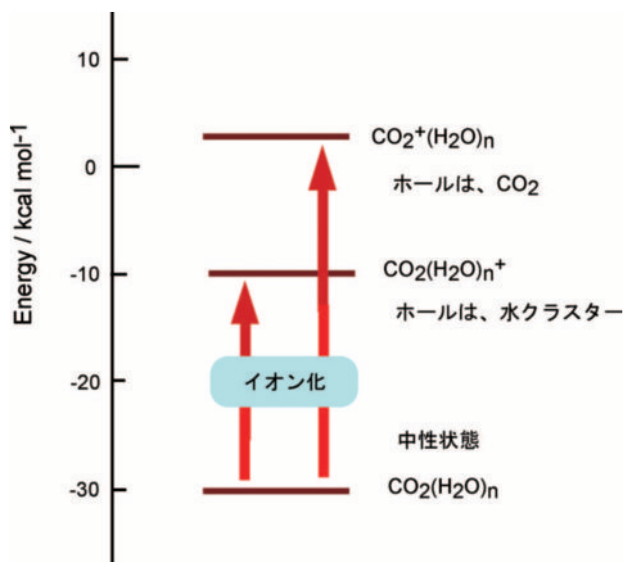


図 12: 二酸化炭素-水クラスター ($\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$) のイオン化のエネルギー状態, および電子状態の概念図. イオン化状態では, 2つの接近したエネルギー状態 (基底, および励起状態) が存在する. 基底状態では水クラスターに, 励起状態では, CO_2 にホールが局在化する.

よび CO_2 分子は, 周りの水分子と相互作用をしているため, 反応過程は複雑である. これらを解明するために行った「水クラスター中の CO_2 分子の光イオン反応ダイナミクス」の研究について解説する (Tachikawa, 2019). モデル系として, 水 2-5 分子と相互作用した CO_2 を取り上げ ($\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5$)), MP2/6-311++G(d, p) レベルでのダイナミクス計算を行った.

$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ クラスター系のイオン化のエネルギーダイアグラムの模式図を図 12 に示す. イオン化エネルギー

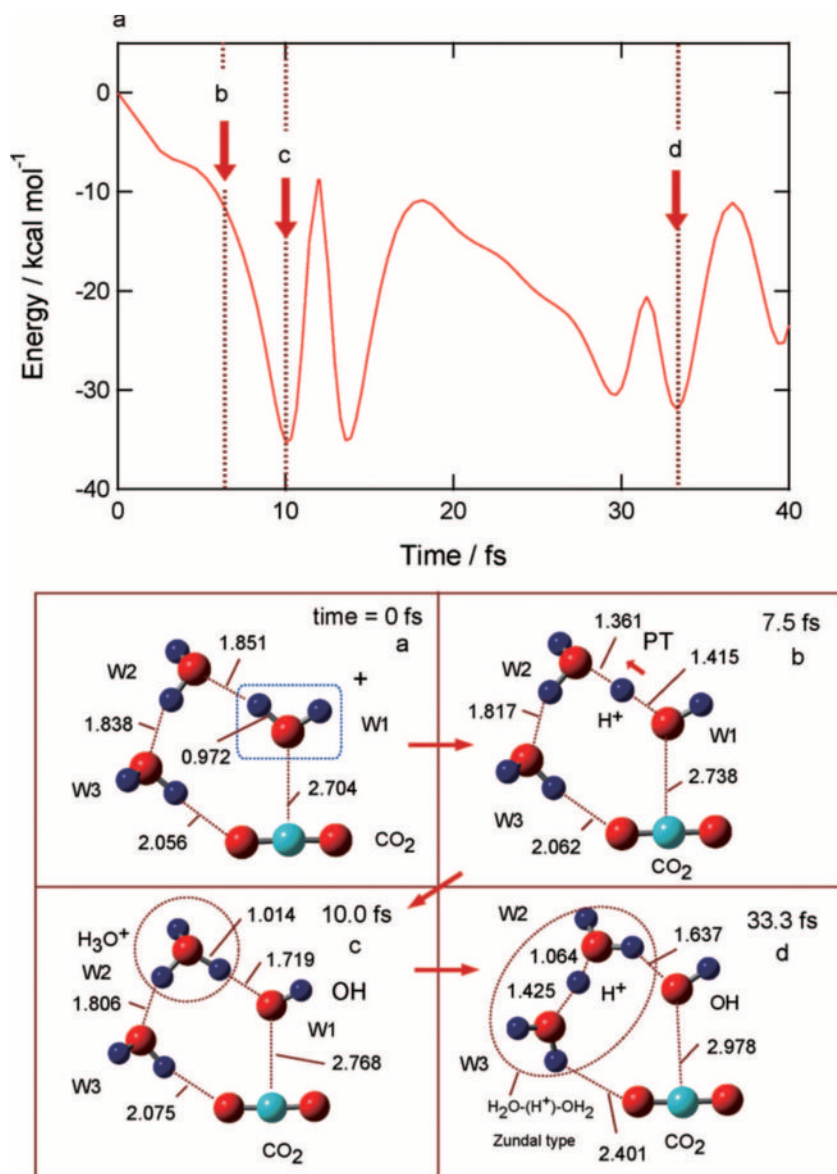


図 13: 二酸化炭素-水クラスターカチオン ($\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^+$) の基底状態へイオン化した後の反応ダイナミクス. (上) ポテンシャルエネルギー, (下) スナップショット. 計算は, MP2/6-311++G(d,p) レベル.

は, CO_2 は, 13.78 eV, 水は, 12.61 eV であり, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ クラスターは, 接近した 2 つのイオン化状態を持つ. 基底状態は, 水クラスター部分がイオン化したクラスターカチオン, 励起状態は, CO_2 がイオン化した電荷移動型クラスターカチオンとなる. 図 13 に, 中性の水 5 量体- CO_2 から, 基底状態のクラスターカチオンへ垂直イオン化した後の反応ダイナミクス(スナップショット)を示す.

イオン化するのは, 直接 CO_2 と相互作用している水分子 (W1) であり, そこにホールが局在化する. その後, イオン状態の W1^+ から隣の水分子 (W2) へプロトン移動 (PT) する. この PT は, わずか 10 fs で完了し, ヒドロニウムイオン (H_3O^+) と OH ラジカルからなるイオ

ン-ラジカル錯体 ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{OH}$) が CO_2 と弱く結合した錯合体が生成する. その後, さらに PT を起こし, Zundal type の錯合体へ至り, 反応が終了する.

励起状態へイオン化した場合の反応ダイナミクス結果を図 14 に示す. 励起状態では, CO_2 がイオン化する. イオン化後, CO_2^+ と相互作用している水分子 (W1) が CO_2^+ へ接近し, 65 fs 後に C-O 結合を持つ中間体 ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}^+$) を形成する. その後, W1 から W2 へ PT を起こし, CO_2 へ OH ラジカルが付加した非常に活性な $\text{CO}_2(\text{OH})$ ラジカルが生成する. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ は, 系から解離する.

$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ クラスターの光イオン化ダイナミクスの反応モデルを図 15 に示す. $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ クラスターでは, 2

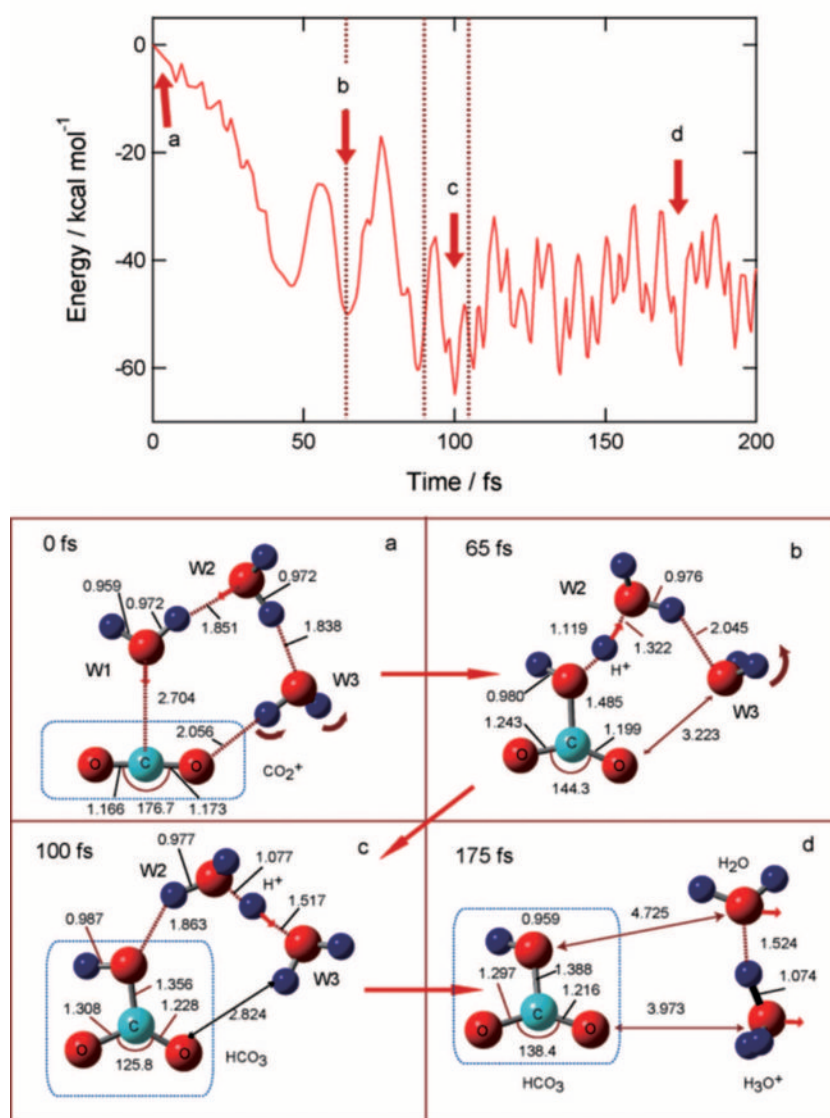


図 14：二酸化炭素—水クラスターカチオン ($\text{CO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3$) の励起状態へイオン化した後の反応ダイナミクス。(上) ポテンシャルエネルギー、(下) スナップショット。計算は、MP2/6-311++G(d,p) レベル。

つの接近したイオン化状態が存在する。カチオンの基底状態では、水クラスター部分がイオン化し、極めて早い時間で、水クラスターカチオン内で、プロトン移動を起こす。このタイムスケールは、15-20 fs である。カチオンの励起状態では、 CO_2 部分がイオン化し、水分子と結合した中間体を経由して、極めて活性な HCO_3 ラジカルを生成する。

CO_2 は、不活性な分子として知られている。上記の結果は、 $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターを励起状態へイオン化することにより、活性な HCO_3 ラジカルが生成することを示唆している。

8. 宇宙空間での CO_2 生成反応

二酸化炭素 (CO_2) は、星間空間や惑星の大気中に豊富に存在する多原子分子の 1 つである。たとえば、火星および金星の大気の 95%、および 97% が、それぞれ CO_2 で構成されている。また、彗星では、気体と固体状態の CO_2 が存在することが知られている。トリトンやタイタンなどの一部の衛星の大気中にも CO_2 が存在すると考えられている。では、 CO_2 は星間空間で、どのように形成されるのであろうか？ 星間空間で CO_2 生成の有力な候補として、一酸化炭素 (CO) とヒドロキシルラジカル (OH) の二分子反応が考えられている。この反応では、最初のイベントは二分子衝突であり、中間複合体

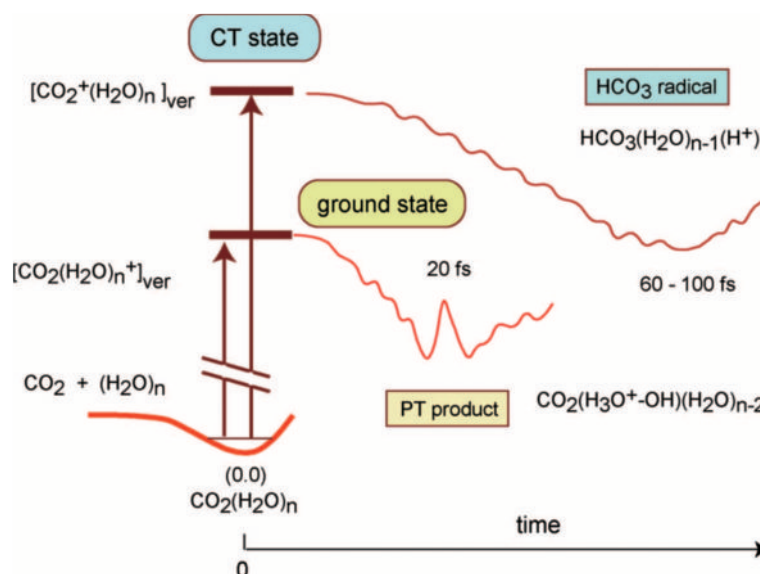


図 15：二酸化炭素—水クラスターのイオン化後の反応の概念図。

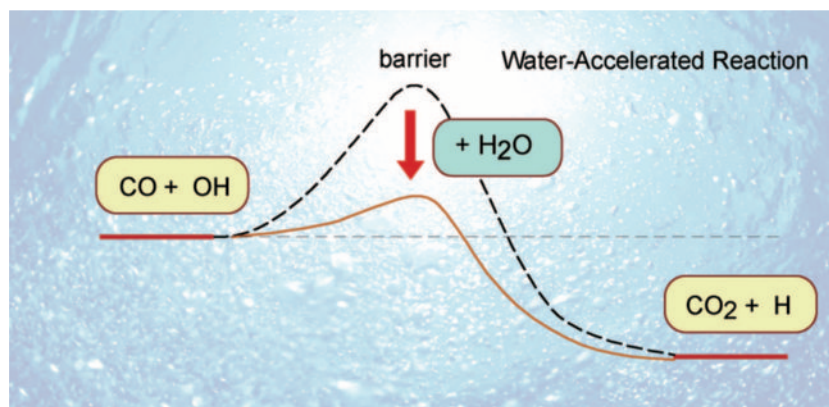


図 16：CO₂ 生成反応への水分子の効果（概念図）。一つの水分子が、CO₂ 生成の活性化エネルギーを大幅に低下させ、宇宙の条件で、CO₂ が生成することが明らかになった。

HOCO を形成する。



その後、HOCO の解離による CO₂ の形成が進行する。



反応 (1) と (2) は、それぞれ、入口および出口チャネルである。

全反応は、式 (3) で表される。



Oba らは、実験的に OH と CO を反応させ、10 K の低温で、反応 (3) が進行することを示した。(Oba et al. 2010) 一方、従来の理論計算によると、CO₂ 形成の活性化障壁が十分に高く、宇宙の低温条件 (約 10 K) での反

応 (3) の進行は不可能であることを示唆している。このように、実験と理論計算には、大きな矛盾が生じていた。

我々は最近、反応 (3) の系に水分子が 1 個存在することにより、活性化障壁が急激に低下し、CO₂ 生成反応が、ほぼバリアーレスで進行することを明らかにした (Tachikawa and Kawabata, 2016a)。計算は、CCSD (T) /aug-cc-pVQD//MP2/6-311++G(d,p) 法により、反応のポテンシャルエネルギーを求めた。計算結果の概念図を図 16 に示す。

H₂O 分子が無い場合、CO と OH の反応における最低エネルギー経路に沿った障壁の高さは、2.3 kcal/mol と計算された。水分子が 1 個存在する場合は、バリアの高さが 0.2 kcal/mol に大幅に減少した。これは、CO と OH が H₂O の存在下で反応し、10 K という低い条件下でも CO₂ が形成されることを示している。

9. おわりに

クラスターの光照射後の反応メカニズムの解明は、その複雑さ故、極めて難問の一つである。本稿では、ダイレクト・アブイニシオ MD 法による、クラスターのイオン化ダイナミックスの研究例をいくつか紹介した。この方法は、現在、分子クラスターのイオン化状態を含む多次元ダイナミックスを量子化学的に取り扱う唯一の方法である。そのため、今しばらくは、反応ダイナミックスの解明に、この方法によるアプローチが続くであろう。また、ダイレクト・アブイニシオ MD 法は、拡張性が良いため、水素結合系や生体系等の広範囲の動的現象の解明に適用が可能である (Tachikawa, 2018; Tachikawa et al., 2018; Tachikawa et al., 2019; Tachikawa, 2015)。さらに、半経験的分子軌道法や密度汎関数法を用いることにより、高分子のダイナミックス、カーボンナノチューブ中のイオンの移動、および酵素反応やロドプシンの光異性化等の生体内反応にも拡張できるであろう (Tachikawa, 2016c; Tachikawa and Kawabata, 2016b; Tachikawa and Kawabata, 2016c)。この方法の弱点として、計算に非常に時間がかかること、および量子効果の大きい系に対しては不向きであることがあげられる。しかしながら、計算速度の向上および多自由度系の量子理論の発展により、更なる展開が期待される。

参考文献

- Hammer, N. I., J.-W. Shin, J. M. Headrick, E. G. Diken, J. R. Roscioli, G. H. Weddle and M. A. Johnson (2004) How Do Small Water Clusters Bind an Excess Electron? *Science*, **306**, 675–679.
- Kawasaki, M., A. Sugita, C. Ramos, Y. Matsumi and H. Tachikawa (2004) Photodissociation of Water Dimer at 205 nm. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 8119–8124.
- Oba, Y., N. Watanabe, A. Kouchi, T. Hama and V. Pirronello (2010) Experimental Study of CO₂ Formation by Surface Reactions of Non-Energetic OH Radicals with CO Molecules. *Astrophys. J. Lett.*, **712**, L174–L178.
- Tachikawa, H. and T. Takada (2015) Proton transfer rates in ionized water clusters (H₂O)_n (n = 2–4). *RSC Adv.*, **5**, 6945–6953.
- Tachikawa, H. (2015) Alkali metal mediated C-C bond coupling reaction. *J. Chem. Phys.*, **142**, 064301.
- Tachikawa, H. (2016a) Reaction Dynamics Following Ionization of Ammonia Dimer Adsorbed on Ice Surface. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 7301–7310.
- Tachikawa, H. (2016b) Ionization dynamics of water dimer on ice surface. *Surf. Sci.*, **647**, 1–7.
- Tachikawa, H. (2016c) Effects of single water molecule on proton transfer reaction in uracil dimer cation. *Theor. Chem. Acc.*, **135**, 1–9.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2016a) Effects of a Single Water Molecule on the Reaction Barrier of Interstellar CO₂ Formation Reaction. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 6596–6603.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2016b) Direct Ab-initio Molecular Dynamics Study on the Radiation Effects on Catalytic Triad Composed of Ser-His-Glu Residues. *Int. J. Quant. Chem.*, **116**, 123–129.
- Tachikawa, H. and H. Kawabata (2016c) Molecular Design of Ionization-Induced Proton Switching Element Based on Fluorinated DNA Base Pair. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 1529–1535.
- Tachikawa, H. and T. Takada (2016a) Ionization dynamics of the branched water cluster: A long-lived non-proton-transferred intermediate. *Comput. Theor. Chem.*, **1089**, 13–20.
- Tachikawa, H. and T. Takada (2016b) Ionization dynamics of small water clusters: Proton transfer rate. *Chem. Phys.*, **475**, 9–13.
- Tachikawa, H. (2017a) Effects of Zero Point Vibration on the Reaction Dynamics of Water Dimer Cations following Ionization. *J. Comput. Chem.*, **38**, 1503–1508.
- Tachikawa, H. (2017b) Proton Transfer Rates in Ionized Hydrogen Chloride-Water Clusters: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. A*, **121**, 5237–5244.
- Tachikawa, H. (2018) Jahn-Teller Effect of the Benzene Radical Cation: A Direct ab Initio Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. A*, **122**, 4121–4129.
- Tachikawa, H., Y. Miyazawa and R. Iura (2018) Timescale of pi-Stacking Formation in a Benzene Trimer Cation Formed by Ionization of the Parent Neutral Trimer: A Direct Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Chem. Select.*, **3**, 1113–1119.
- Tachikawa, H. (2019) Activation of CO₂ in Photoirradiated CO₂-H₂O Clusters: Direct Ab Initio Molecular Dynamics (MD) Study. *J. Phys. Chem. A*, **123**, 4743–4749.
- Tachikawa, H., R. Iura, and H. Kawabata (2019) Water-accelerated pi-Stacking Reaction in Benzene Cluster Cation. *Sci. Rep.*, **9**, 2377.
- Yabushita, A., Y. Hashikawa, A. Ikeda, M. Kawasaki and H. Tachikawa (2004) Hydrogen atom formation from the photodissociation of water ice at 193 nm. *J. Chem. Phys.*, **120**, 5463–5468.

