(HNS)系ポテンシャルエネルギー曲面の作成と

NS 生成機構の反応動力学

(埼玉大院・理工) 〇佐藤和宇眞, 高柳敏幸

Construction of global ab initio potential energy surfaces for the HNS system and reaction dynamics on the formation mechanism of the NS radical molecule (Saitama Univ.) OKazuma Sato, Toshiyuki Takayanagi

我々は、(HNS)系の基底状態¹A'とそれにエネルギーの近い第1励起状態³A"、第2励起状態¹A" について、高精度な電子状態計算を用いてポテンシャルエネルギー曲面を作成した。電子状態計 算はMRCI+Q/aug⁻cc⁻pVXZ(X = D, T, Q)レベルで行い、CBS(Complete Basis Set)法で外挿して 基底関数依存性を排除した。得られた計算値を基に Aguado らが開発したプログラム^[1]を用いて ポテンシャルエネルギー曲面の関数を作成した。

更にこれらを使用して量子反応散乱計算による動力学研究を行い、以下の反応を理論的に検討した。

(1) $S(^{3}P) + NH(X^{3}\Sigma) \rightarrow HNS(^{1}A', ^{3}A'', ^{1}A'') \rightarrow H(^{2}S) + NS(X^{2}\Pi)$ $\uparrow \downarrow$ (2) $N(^{4}S, ^{2}D) + SH(X^{2}\Pi) \rightarrow HSN(^{1}A', ^{3}A'', ^{1}A'') \rightarrow H(^{2}S) + NS(X^{2}\Pi)$

Fig.1 にポテンシャルエネルギー曲面の概略図を示す。この図より、反応(1)と(2)の入口から中間体 HNS/HSN 生成までの経路に反応障壁がないことがわかる。中間体 HNS/HSN から NS(X²])を生成する経路では ¹A"と ³A"状態にわずかな出口障壁があることがわかる。また、 ¹A'と ³A"状態では中間体 HNS/HSN から NS(X²])を直接生成する経路よりも HNS/HSN 異性化経路の方が安定であるため、NS(X²])の生成に関して HNS/HSN 異性化過程が関与する可能性がある。更に、反応(1)では ¹A"と ³A"、反応(2)では ¹A'と ³A"状態で反応経路の交差が起きているため経路間の非断熱遷移も考慮する必要があるが、本研究では断熱過程のみを対象とした。

Fig.2 に、量子反応散乱計算を用いて得られた各反応の全エネルギーに対する累積反応確率を示 す。図中の縦線は二原子分子反応物の振動・回転エネルギー準位を表している。この図から、各 反応の累積反応確率は全ての曲面で似た振る舞いを示し、多くの鋭いピークが表れていることが わかる。また、反応(1)では ³A"状態が ¹A'と ¹A"状態よりも累積反応確率が総じて高いが、この状 態においても全始状態の反応物が衝突した際に全反応が進むとは限らないことがわかる。これは、 反応入口にエネルギー障壁がない場合に引力圏に入れば反応が進行するという考えの capture theory では説明することができない。 以上より、(HNS)系の NS ラジカル生成反応は全ての反応入口にエネルギー障壁がない大きな 発熱反応であるにも関わらず、複雑な反応であるといえる。

NS ラジカルは S 原子を含む最も簡単な星間分子の 1 つである。この分子は 1975 年に射手座星 雲で Gottlieb らによって初めて発見され^図その後も様々な分子雲で観測されているが、どのよう に生成するかは未だによくわかっていない。

我々は、この研究が星間空間におけるS原子の化学や化学反応に役立つと考えている。現在、 量子波束計算を用いた動力学研究を行っており、この結果についても議論する予定である。詳細 は当日報告する。



文献

- [1] A. Aguado, C. Tablero, M. Paniagua, Comput. Phys. Commun. 108 (1998) 259.
- [2] Gottlieb, C. A. et. al, Astrophys. J. 200 (1975) 147.