

# 1Pa031

## 波束法による解離性再結合反応 $\text{HCNH}^+ + e^-$ の分岐比に関する理論的研究

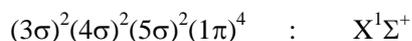
(お茶大理・東大院工\*) 石井啓策・武次徹也・平野恒夫・山下晃一\*

[序]  $\text{HCN}(X^1\Sigma^+)$  の準安定な異性体  $\text{HNC}(X^1\Sigma^+)$  は CCSD(T) レベルの ab initio MO 計算によれば HCN に比して 0.62eV 不安定であり、従って化学平衡にあればその異性化反応の平衡定数は 100K において  $10^{-32}$  となり、HNC はほとんど存在しないことになる。しかし多くの星間空間で  $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$  存在比は  $1/100 \sim 1$  と観測されており、上記の非常に小さな平衡定数と著しく矛盾している。この化学平衡から大きなずれの原因は星間空間における HCN と HNC の生成反応にあるとされる。星間空間では HCN と HNC はそれらの前駆体  $\text{HCNH}^+$  と電子との解離性再結合反応によってできると考えられている。

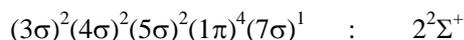
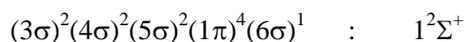
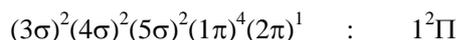


従来この反応の分岐比は約 1 であると考えられてきた。我々は  $\text{HCNH}^+$  カチオンが電子を捕獲した後できる中性 HCNH 分子の解離性 valence 電子励起状態の PES の考察から  $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$  分岐比が約 1 かそれ以上であることを定性的に説明することに成功した<sup>1</sup>。本研究ではさらに分岐比を定量的に見積もることを目的として高精度 ab initio MO 法で求めた PES 上で核運動の量子波束動力学を行う。

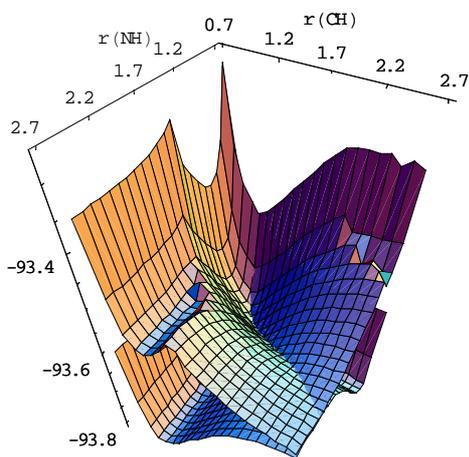
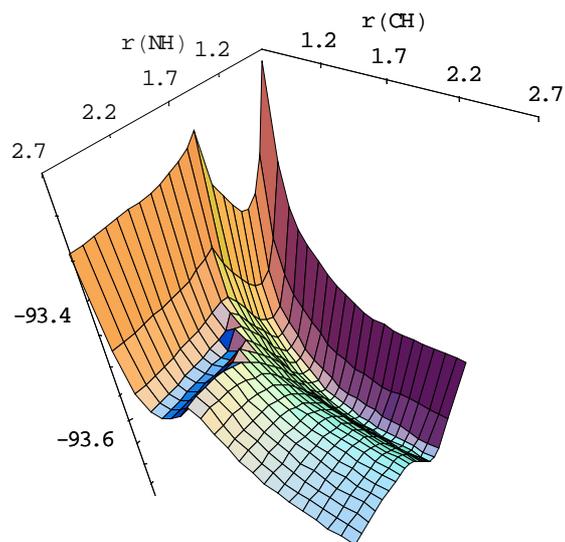
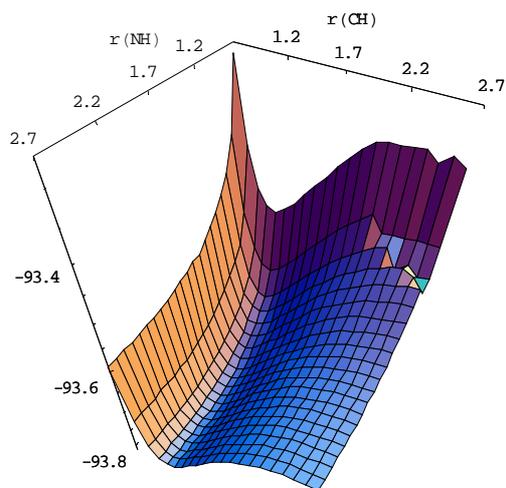
[電子状態]  $\text{HCNH}^+$  カチオンの基底電子状態はアセチレンと iso-valent であり直線型が安定で次の valence 電子位置を持つ。



これに電子が 1 つ入ると中性 HCNH ができるが、その電子状態のうちカチオンの基底状態よりもエネルギー的に低く解離性再結合反応に関与できる valence 性電子状態は次の 3 つだけである。



3 つの電子状態のうち  $1^2\Pi$  は 3 つの結合に対して束縛である。 $1^2\Sigma^+ \cdot 2^2\Sigma^+$  の 2 状態は CH 結合・NH 結合に対して解離性である。計算を行う上で 3 つの仮定をする。1) Rydberg 状態を無視する(何故なら透熱的には Rydberg 状態はカチオンの PES に平行で解離性にならないから)。2) 直線型を仮定する(何故なら解離反応に関与する 3 つの電子状態: カチオンの  $X^1\Sigma^+$ 、中性 HCNH の  $1^2\Sigma^+$  と  $2^2\Sigma^+$  は直線型が最も安定であるから)。3)  $1^2\Pi$  を無視する(何故なら直線型では  $\Pi$  と  $\Sigma$  は相互作用しないから)。Full-Valence CASSCF-MRSDCI+Q/cc-pVQZ レベルの MO 計算により 4 つの電子状態(カチオンの  $X^1\Sigma^+$ 、中性の  $1^2\Pi$ 、 $1^2\Sigma^+$ 、 $2^2\Sigma^+$ ) の PES を求めた。 $1^2\Sigma^+ \cdot 2^2\Sigma^+$  のはカチオンの平衡構造近傍で非断熱的に強く結合している。そこで非断熱領域においては両状態間の双極子モーメント行列(対角項はそれぞれの状態の双極子モーメント、非対角項は両状態間の遷移双極子モーメント)を対角化する直交変換を用いて透熱的なエネルギー行列を定義する。図に  $^2\Sigma^+(\sigma^*(\text{NH}))$  と  $^2\Sigma^+(\sigma^*(\text{CH}))$  の PES を示す。



**[波束ダイナミクス]** 透熱化した 2 つの解離性  ${}^2\Sigma^+(\sigma^*(\text{CH}))$  と  $\sigma^*(\text{NH})$  状態の PES 上で波束を進展させる。2 つの  ${}^2\Sigma^+$  状態を結合させた時間依存のシュレディンガー方程式を数値的に解く。 $\sigma^*(\text{NH})$  上の波束を  $\Psi_1$ 、 $\sigma^*(\text{CH})$  上の波束を  $\Psi_2$  とする。座標系としては Jacobi 様座標を用いる。直線型を仮定し CN 結合距離をカチオンの平衡構造の値(1.139 Å)に固定する。CN の重心と N に結合する H との距離を  $r_1$ 、C に結合する H との距離を  $r_2$  とする。 $r_1 \cdot r_2$  を反応座標とする 2 次元 2 状態の波束動力学を行う。解くべき方程式は以下ようになる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & V_{12} \\ V_{12} & H_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$$

$$H_{11} = T + V_{11} + V_{\text{eff}}, \quad H_{22} = T + V_{22} + V_{\text{eff}}$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_H + m_C + m_N}, \quad V_{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{8} \left( \frac{1}{\mu r_1^2} + \frac{1}{\mu r_2^2} \right)$$

初期波束としては緩和法により求めたカチオンの固有状態をフランク・コンドンのように中性  ${}^2\Sigma^+$  状態の PES に置く。現在波束法のプログラムのコーディングを進めており、具体的な結果については当日発表する。

**[参考文献]** 1 Y. Shiba, T. Hirano, U. Nagashima, and K. Ishii J. Chem. Phys. **108**, 698 (1998)