

【序】HNCはHCNに比べて0.6 eVほど不安定であり化学平衡では存在しないことになるが、多くの星間分子雲において両分子は比肩する存在量を持つことが観測されている。星間化学の分野ではHNC/HCNの存在比は HCNH^+ と電子との解離性再結合反応により説明されているが、未だ定性的な議論にとどまっている。本研究では、反応 $\text{HCNH}^+ + \text{e}^-$ において電子励起状態を経由して分子が解離する過程をab initio direct trajectory法により調べ、HNC/HCNの分岐比を議論する。

【方法】 HCNH^+ は電子基底状態($X^1\Sigma^+$)において直線構造をとり、 HCNH^+ の基底状態より下にはHCNHの3つの電子状態 $1^2\Pi$, $1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$ が存在する[1]。HCNHの解離性の電子状態($1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$)は HCNH^+ の基底状態よりかなり低くに位置していることを考慮し、本研究では HCNH^+ が電子と再結合した際にエネルギーを放射してHCNHの $2^2\Sigma^+$ 状態へと垂直遷移した場合のシミュレーションを行った。電子状態計算に関しては、HCNHの $1^2\Pi$, $1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$ に由来する4つの電子状態を等価な重みで考慮した状態平均CASSCF法をDunningの基底関数TZ2Pとともに用い、プログラムはMolproを利用した。Trajectoryに沿ってMolproにより各電子状態のエネルギー勾配と状態間の非断熱結合項を求め、各電子状態の確率振幅の時間発展をモニターし、非断熱遷移をTullyのfewest switching algorithm [2]に基づき考慮した。計算コストを軽減するため、分子の対称性は C_s に制限した($1^2\Pi$, $1^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+ \rightarrow 1^2A'$, $1^2A''$, $2^2A'$, $3^2A'$)。初期条件は各基準振動に零点振動エネルギーを与えることで発生させ、50本のtrajectoryを結合解離($r(\text{NH})$ または $r(\text{CH}) > 4 \text{ \AA}$)が起こるまで走らせた。結合解離が起こらない場合は100fsで打ち切った。

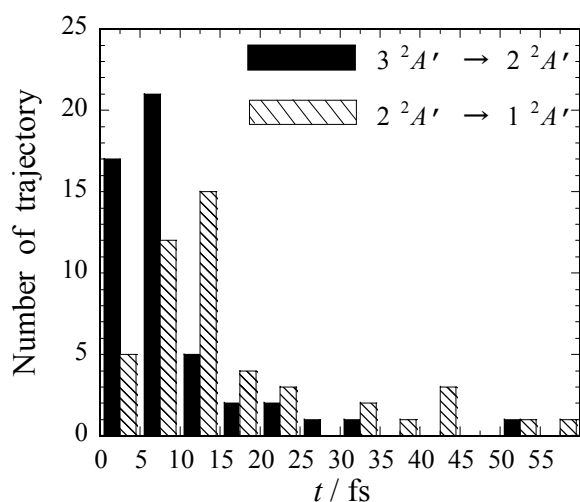


図 1. 状態遷移の時間分布

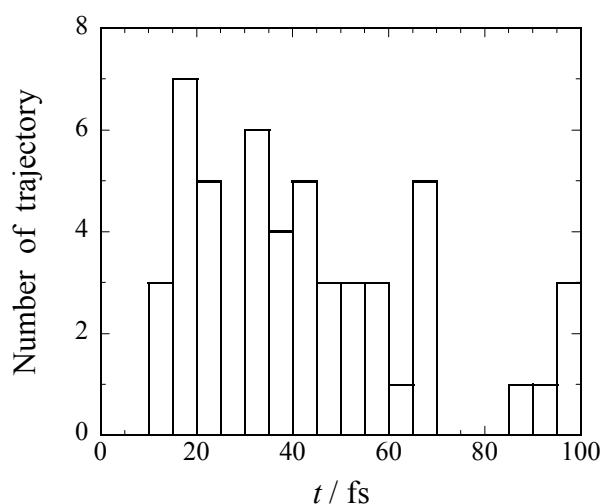


図 2. 結合解離の時間分布

【結果と考察】 図 1、2 にそれぞれ、50 本の trajectory に対する状態遷移、結合解離の起こった時間分布を示す。ほとんどの場合において 5~30fs と早い段階で $3^2A'$ から $2^2A'$ 、 $1^2A'$ へと遷移していることがわかる。最終的に、50 本のうち 48 本の trajectory が結合解離を示した。その内訳は、23 本が HNC+H、22 本が HCN+H、3 本が CN+2H への解離であり、HNC と HCN の分岐比がほぼ 1 となった。また、わずかではあるが CN 生成の可能性のあることが示され、最近の実験報告に合致した[3]。

図 3 に 1 本の trajectory に沿った (a)各電子状態のエネルギー、(b)非断熱結合ベクトルと原子の速度ベクトルの内積、(c)各電子状態の重みの時間変化を示す。これらの図より、状態間の遷移は電子状態のエネルギーが近接する非断熱領域において起こり、これら遷移点では非断熱結合項が大きな値を示して主となる電子状態が入れ替わっていることがわかる。エネルギー変化の図において、 $t = 9\text{fs}$ 付近でみられる非連続性は $3^2A'$ のキャラクターが $4^2A'$ と入れ替わっていることに起因するものであり、補正の必要がある。

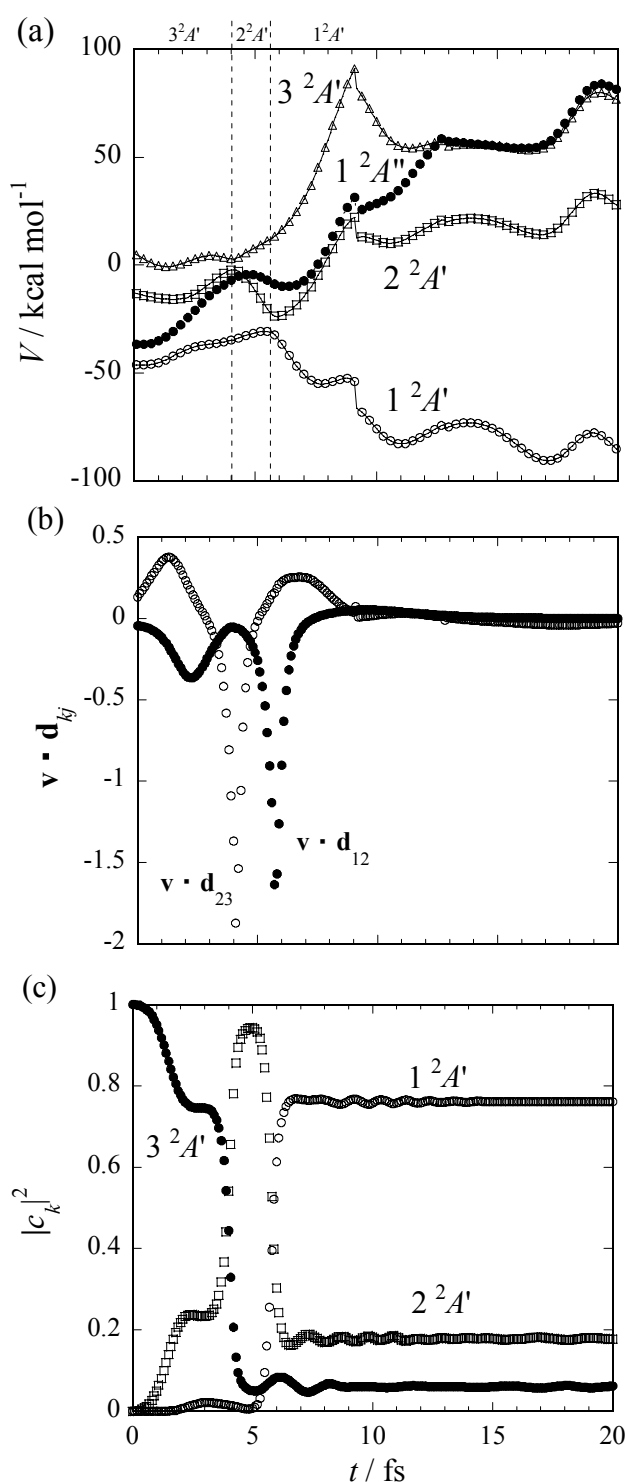


図 3. Trajectory にそった (a)ポテンシャルエネルギー、(b)非断熱結合項、(c)電子状態の確率分布の時間変化

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

[2] J.C. Tully, J. Chem. Phys., **93**, 1061 (1990).

[3] Semaniak, J., et al. Astrophysical J. Suppl., **135**, 275 (2001).