

3P117 振動励起の効果を検討した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、山下晃一

[序] CCSD(T)の ab initio 計算によれば HNC は HCN より 0.62eV 不安定であり、その異性化反応の平衡定数は 10K において  $10^{-320}$  となる。しかし多くの星間空間において  $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$  比は 1/100 から 1 と観測されている。この化学的常識からのずれの原因は両分子の生成反応である次の解離性再結合反応



の分岐比にあるとされる。本研究では、この分岐比を定量的に求めるために高精度 ab initio MO 計算により求めた PES 上で波束動力学計算を行う。

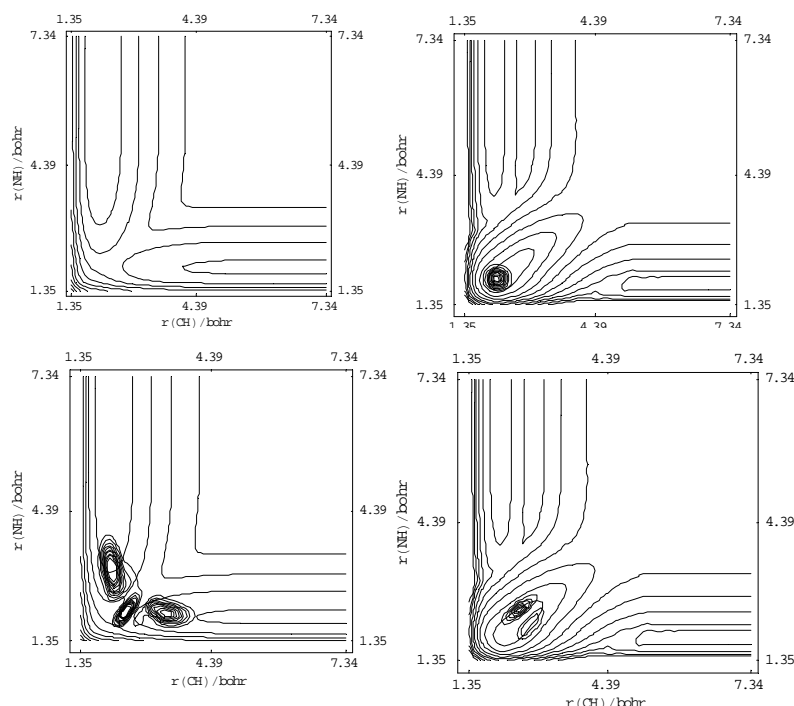
[方法] 反応(1)に関与できる解離性 valence 状態は二つの  $2^2\Sigma^+$  状態しかなく、それらの PES を Full valence CASSCF-MRCI/cc-pVQZ レベルの ab initio 計算で求めた。二つの  $2^2\Sigma^+$  状態はカチオンの平衡構造近傍で非断熱的に強く結合しているため、両状態の双極子モーメント行列を対角化する直交変換により透熱表示に変換した。透熱 PES を用いて二つの状態を結合させた二次元二状態の波束動力学計算を行った。このとき CN 距離は固定し直線型を仮定した。カチオンと  $2^2\Sigma^+$  状態の間には 1.68eV のエネルギー差がある。Rydberg 状態を緩和しながらこの電子エネルギーが振動エネルギーに移行すると考え、初期波束として、カチオンの振動励起状態を緩和法により求めた。 $v_1$ (NH 伸縮振動)と  $v_2$ (CH 伸縮振動)の量子数として  $(v_1, v_2) = (0, 0) \sim (3, 0)$  まで求めた。この初期波束を断熱的な  $2^2\Sigma^+$  に置き Second order differentiation (SOD)により時間発展させた。CH・NH 結合が 3.25bohr より長くなった波束を結合が解離したのものとしてそれらのノルムの比を分岐比とした。また透熱表示から逆直交変換により断熱的な波動関数を求めた。

1  $2^2\Sigma^+$

2  $2^2\Sigma^+$

[結果] 図に断熱表示にお

ける初期波束(0,0)での  $t=0\text{fs}$ ,  $t=7.3\text{fs}$ ,  $t=12.1\text{fs}$  にでの波束の時間発展を示す。 $t=0\text{fs}$  においては 1  $2^2\Sigma^+$  にはポピュレーションは無い。 $t=7.3\text{fs}$  においてははからに波束が非断熱遷移し、HNC+H と HCN+H に切れる向きに波束が分岐する。 $t=12.1\text{fs}$  では大部分の波束が解離し一部分がフランクコンドン領域に残る。このまま約 80fs まで波束を発展させた。このときのノルムの時間変化を次ページの図に示した。2  $2^2\Sigma^+$  から 1  $2^2\Sigma^+$  へは約 10fs でノルムの 90%が非断熱遷移し、



80fs 後にはほぼ 100%の波束がからへ非断熱遷移した。初期波束を

$(v_1, v_2) = (1, 0), (0, 2), (1, 1), (2, 0), (0, 3), (1, 2), (2, 1), (3, 0)$  と変化させ同様に時間発展させた。波束の時間発展は初期波束  $(0, 0)$  の時

と同じ動きを見せた。最終的な  $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$  分岐比は、いずれの初期の波束でも初期波束の振動量子数に対して  $(0, 0) = 0.77, (0, 1) = 1.32, (1, 0) = 0.79, (0, 2) = 1.13, (1, 1) = 0.96, (2, 0) = 1.00, (0, 3) = 1.25, (1, 2) = 1.02, (2, 1) = 0.79, (3, 0) = 1.05$  であり、オーダーでいえば約 1 となり、解離性再結合反応(1)の分岐比が 1 であることが定量的に示された。これは変角振動も考慮に入れた *ab initio* direct trajectory シミュレーション<sup>2</sup> と符号する結果となった。

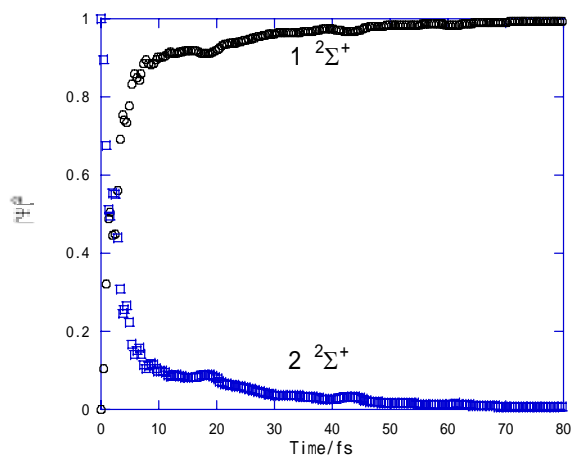
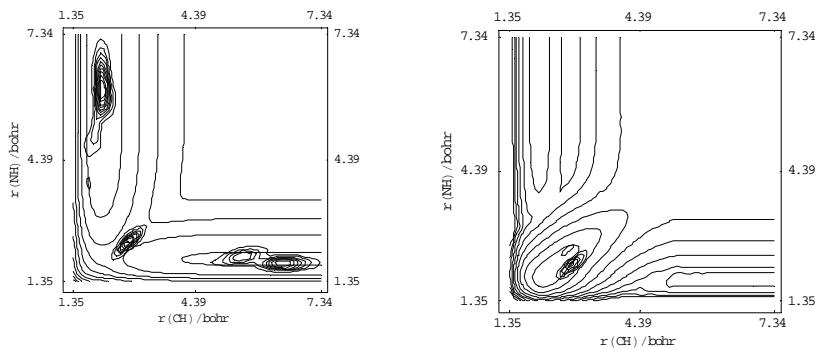


図 波束のノルムの時間変化

[参考文献]

1 Shiba *et al.* *J. Chem. Phys.* 108, 698 (1998)

2 Taketsugu *et al.* *Astrophys. J.* 608, 323 (2004)