

3C13

解離性再結合反応 $\text{HCNH}^+ + e^-$ の分岐比に関する波束シュミレーション (東大院工¹、北大院理²) 石井啓策¹、武次徹也²、山下晃一¹

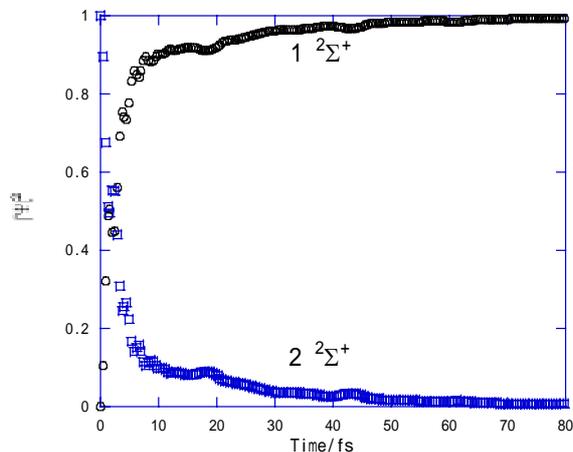
「序」CCSD(T)レベルの高精度 ab initio MO 計算によれば、HCN の準安定な異性体 HNC は HCN に比して 0.62eV 不安定であり、従って星間空間のような極低温では熱化学的平衡にあれば HNC はほとんど存在しないはずである。しかし多くの電波天文観測によると、星間での $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$ 比はオーダーで 1/100 ~ 1 となっており、熱化学的考察とは著しく矛盾している。この星間空間での異常に大きな $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$ 比を説明する星間化学上の仮説が、イオン分子反応仮説に含まれる HCNH^+ と電子との解離性再結合反応(Dissociative recombination: DR)である。星間空間では HCN, HNC 両分子は親分子イオン HCNH^+ と電子との DR,



から生成し、その分岐比は約 1 と考えられてきた。本研究では、この星間化学仮説を理論的に検証するために、高精度 ab initio MO 法により求めたポテンシャルエネルギー曲面(PES)上で波束シュミレーションを行い、反応(1)の分岐比を量子力学的に求める。本研究には上述の星間化学的意義のほか、「典型的な 2 次元 2 状態の非断熱系」であり、「異なった異性体へと解離する化学反応の分岐比を決定するプロトタイプ」であるという物理化学的意義もある。

「方法」星間空間では自由電子の並進エネルギーは非常に小さいことを考えると、 HCNH^+ の基底電子状態よりエネルギー的に低く DR 反応(1)に関与できる中性 HCNH ラジカルの価電子性電子状態は $1^2\Pi, 1^2\Sigma^+, 2^2\Sigma^+$ の三状態しかない。このうち直線型では $1^2\Pi$ は三つの結合に対して束縛である。二つの $2^2\Sigma^+$ はそれぞれ CH 結合と NH 結合に対して解離性であり、カチオンの平衡構造直下で非断熱的に強く結合している。解離反応はこの二つの価電子性 $2^2\Sigma^+$ 上で起きる。波束シュミレーションを行う上で三つの仮定をする。1) Rydberg 状態は透熱的にはカチオンの基底状態に平行で解離性にならないので、無限個ある Rydberg 状態を無視する。2) カチオンの $X^1\Sigma^+$ と中性の $1^2\Sigma^+, 2^2\Sigma^+$ は直線型が安定であるため、反応は直線型で進行すると仮定する。3) 直線型では $1^2\Pi$ は束縛であり、 Σ と Π は相互作用しないので、 $1^2\Pi$ を無視する。CASSCF-MRSDCI(+Q)/cc-pVQZ 法により CH 結合と NH 結合を反応座標とした 2 次元の PES をカチオンの $X^1\Sigma^+$ 、中性ラジカルの $1^2\Pi, 1^2\Sigma^+, 2^2\Sigma^+$ に対して求めた。非断熱的に強く結合している二つの中性 $2^2\Sigma^+$ を、それらの間の双極子モーメント行列を対角化するユニタリー変換により透熱化した。透熱化した二つの $2^2\Sigma^+$ PES 上で 2 次元 2 状態の時間依存シュレディンガー方程式をグリッド法により解いた。カチオンの $X^1\Sigma^+$ と中性の $2^2\Sigma^+$ の間には 1.68eV の垂直エネルギー差がある。この余剰電子エネルギーが Rydberg 状態を緩和するにつれ振動エネルギーに移行し核波動関数は各振動固有状態の線形結合で表されると考え、Rydberg 状態の振動固有関数を表すためカチオンの振動固有波動関数を、緩和法により振動量子数(0,0) ~ (2,0)まで六つ求めた。解離反応シュミレーションの初期波束としては、それらの振動固有関数をフランク・コンドンの中性 HCNH の断熱的な $2^2\Sigma^+$ に置いた。タイムステップ 0.1 a.u. で波束を 80 fs 発展させた。CH 結合及び NH 結合が 3.25 bohr 以上になると結合が切れたと定義し、それらの領域で波束のノルムを計算しその比を分岐比とした。また逆ユニタリー変換により断熱的な波動関数を求めた。

「結果」図に(0,0)初期波束での断熱表示での波動関数のノルムの時間変化を示す。初期波束を断熱的な $2^2\Sigma^+$ に置いたため $t=0$ では $1^2\Sigma^+$ のノルムは 0 であり $2^2\Sigma^+$ は 1 である。わずか $t=2.7$ fs で 50% の波束が $2^2\Sigma^+$ から $1^2\Sigma^+$ へ非断熱遷移し、両状態のノルムは 0.5 になった。 $t=10$ fs で 90% の波束が $1^2\Sigma^+$ へ非断熱遷移した。この結果は二つの中性 $^2\Sigma^+$ がカチオンの平衡構造直下で非常に強い非断熱相互作用をしていることを示す。(0,0)初期波束での $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$ 分岐比は 0.77 となった。同様に(0,1)では 1.32, (1,0)では 0.79, (0,2)では 1.13, (1,1)では 0.96, (2,0)では 1.00 となり、いずれの初期波束でも $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$ 分岐比はおよそ 1 となった。(0,0)初期波束では NH 結合の方が切れやすい。(0,1)では CH 結合が多く切れ、(1,0)では NH 結合の方が切れやすい。しかし(0,2), (1,1), (2,0)とより振動励起した初期波束では、これらの傾向性は無くなり分岐比は 1 に近づく。これらの結果は伸縮振動励起が結合の切れやすさに影響するかという点に於いて興味深い。以上の分岐非の考察により序に述べた、HNC, HCN 両分子が親分子イオン HCNH^+ の DR から生成しその分岐比が約 1 であることから、星間空間における異常に大きい $[\text{HNC}]/[\text{HCN}]$ 存在比が説明されるとい星間化学仮説が、量子力学シュミレーションにより理論的に裏付けられた。この結果は星間空間におけるイオン分子反応仮説を支持する一つの理論的証拠である。



「参考文献」

1. Y. Shiaba et al. J. Chem. Phys. **108**, 698 (1998)
2. T. Taketsugu et al. Astrophys. J. **608**, 323 (2004)
3. K. Ishii et al. Astrophys. J. **636**, 927 (2006)