

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	準安定窒素原子と水素同位体との反応ダイナミックスに関する理論的研究
Title(English)	
著者(和文)	小林浩信
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4782号, 授与年月日:2001年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:綱島 滋
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4782号, Conferred date:2001/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 12 年度博士論文

準安定窒素原子と水素同位体との
反応ダイナミックスに関する理論的研究

創造エネルギー専攻

小林浩信

目次

1 序論	9
1.1 本研究の目的	9
1.2 $O(^1D) + H_2$ 反応	14
1.3 $N(^2D) + H_2$ 反応の研究背景	22
1.4 第一章の図	27
2 ポテンシャルエネルギー曲面	30
2.1 $N(^2D) + H_2$ ポテンシャルエネルギー曲面の構築	30
2.1.1 surface 1 について	30
2.1.2 surface 2 について	33
2.1.3 surface SD について	35
2.2 $N(^2D) + H_2$ ポテンシャルエネルギー曲面の概容	36
2.3 第二章の図と表	39
3 準古典軌道計算	57
3.1 計算手法	57
3.1.1 古典軌道計算	57
3.1.2 準古典軌道計算	58
3.2 反応速度定数	65

3.3	振動分布	67
3.4	回転分布	72
3.5	並進エネルギー分布と散乱角度分布	76
3.6	まとめ	81
3.7	第三章の図と表	82
4	量子波束計算	130
4.1	計算手法	130
4.2	反応確率の収束性	137
4.3	反応確率、反応断面積及び反応速度定数	140
4.4	まとめ	145
4.5	第四章の図と表	147
5	結論	174

目次

1.1	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ 反応によって生じる OH の回転分布	27
1.2	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ 反応によって生じる OH の振動分布	28
1.3	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ 反応によって生じる OH の散乱角度分布	28
1.4	$O(^1D) + HD \rightarrow OD(OH) + H(D)$ 反応によって生じる OH(OD) の散乱角度分布	28
1.5	$N(^2D) + H_2$ 反応によって生成する振動分布	29
2.1	$N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応の correlation diagram	39
2.2	$C_{\infty v}$ 配置においていくつかの NH 原子間距離 r_1 に対しての HH のポテンシャルエネルギー曲線	40
2.3	surface 1,2 及び SD の HH ポテンシャルエネルギー曲線	41
2.4	surface 1,2 及び SD の NH ポテンシャルエネルギー曲線	42
2.5	surface 1 のポテンシャルエネルギー等高線図	43
2.6	surface 2 のポテンシャルエネルギー等高線図	44
2.7	surface SD のポテンシャルエネルギー等高線図	45
2.8	surface 1,2 及び SD の bearing 角 90 degree の minimum energy path	46
2.9	surface 1,2 及び SD の bearing 角 0 degree の minimum energy path	47
2.10	surface 1 の polar contour map	48
2.11	surface 2 の polar contour map	49

2.12	surface SD の polar contour map	50
2.13	各曲面について鞍点のポテンシャルエネルギーの bearing 角依存	51
3.1	surface 1 で計算した $N(^2D) + H_2 / D_2$ の反応速度定数の Arrhenius plot	82
3.2	surface 2 で計算した $N(^2D) + H_2 / D_2$ の反応速度定数の Arrhenius plot	83
3.3	surface SD で計算した $N(^2D) + H_2 / D_2$ の反応速度定数の Arrhenius plot	84
3.4	300K における surface 1 の NH 振動分布	85
3.5	300K における surface 2 の NH 振動分布	86
3.6	surface SD の NH 振動分布	87
3.7	surface 1, 2 及び SD の ND 振動分布	88
3.8	$N(^2D) + HD$ 反応の 300K における surface 1 と 2 の NH 振動分布	89
3.9	$N(^2D) + HD$ 反応の 300K における surface 1 と 2 の ND 振動分布	90
3.10	surface 1 での各 case の百分率を示す棒グラフ	91
3.11	surface 2 での各 case の百分率を示す棒グラフ	92
3.12	surface 1 での振動数 v' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係	93
3.13	surface 2 での振動数 v' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係	94
3.14	surface 1 の 300K における $NH(v'=0)$ 回転分布	95
3.15	surface 1 の 300K における $ND(v'=0)$ 回転分布	96
3.16	surface 1 の 300K における $NH(v'=1)/H_2$ 回転分布	97
3.17	surface 1 の 300K における $ND(v'=1)/D_2$ 回転分布	98
3.18	surface 2 の 300K における $NH(v'=0)$ 回転分布	99
3.19	surface 2 の 300K における $ND(v'=0)$ 回転分布	100
3.20	surface 2 の 300K における $NH(v'=1)/H_2$ 回転分布	101
3.21	surface 2 の 300K における $ND(v'=1)/D_2$ 回転分布	102
3.22	surface 1 での回転量子数 j' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係	103

3.23 surface 2 での回転量子数 j' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係	104
3.24 surface SD の NH($v'=0$) と NH($v'=1$) の回転分布	105
3.25 surface 1 について二つの NH 結合とそのなす角 HNH を最適化したポテンシャルエネルギー等高線図	106
3.26 surface 2 について二つの NH 結合とそのなす角 HNH を最適化したポテンシャルエネルギー等高線図	107
3.27 surface SD について二つの NH 結合とそのなす角 HNH を最適化したポテンシャルエネルギー等高線図	108
3.28 surface 1 について最小エネルギー経路を辿った時の NH 結合と HH 結合の変化	109
3.29 surface 2 について最小エネルギー経路を辿った時の NH 結合と HH 結合の変化	110
3.30 surface SD について最小エネルギー経路を辿った時の NH 結合と HH 結合の変化	111
3.31 surface 1 について最小エネルギー経路を辿った時のポテンシャルエネルギーと角 HNH の変化	112
3.32 surface 2 について最小エネルギー経路を辿った時のポテンシャルエネルギーと角 HNH の変化	113
3.33 surface SD について最小エネルギー経路を辿った時のポテンシャルエネルギーと角 HNH の変化	114
3.34 $N(^2D) + D_2$ 反応における $E_t = 5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ での生成物の並進エネルギー分布	115
3.35 $N(^2D) + D_2(v=0, j=0)$ 反応における $E_t = 5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ での相対散乱角度分布	116
3.36 surface 1 での相対散乱角度分布の D_2 初期回転量子数 j 依存	117
3.37 surface 2 での相対散乱角度分布の D_2 初期回転量子数 j 依存	118
3.38 surface 1 と 2 での反応断面積の初期相対並進エネルギー依存	119
3.39 surface 1 での初期相対並進エネルギーに対する散乱角度分布	120

3.40	surface 2 での初期相対並進エネルギーに対する散乱角度分布	121
3.41	surface 1 と 2 での散乱角度の平均値の初期相対並進エネルギー依存	122
3.42	surface 1 の opacity function	123
3.43	surface 2 の opacity function	124
3.44	surface 1 と 2 での b_r の初期相対並進エネルギー依存	125
4.1	展開時間に対する有限なグリッド空間内の波束の存在確率	147
4.2	初期相対並進エネルギーに対する反応確率	148
4.3	初期相対並進エネルギーに対する反応確率	149
4.4	初期相対並進エネルギーに対する反応確率	150
4.5	$N(^2D) + H_2$ 反応の surface 1 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期相対並進エネルギー依存	151
4.6	$N(^2D) + D_2$ 反応の surface 1 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期相対並進エネルギー依存	152
4.7	$N(^2D) + H_2$ 反応の surface 2 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期相対並進エネルギー依存	153
4.8	$N(^2D) + D_2$ 反応の surface 2 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期相対並進エネルギー依存	154
4.9	surface 1 と 2 の Minimum energy path にそったポテンシャルエネルギーの入り口障壁の拡大図	155
4.10	surface 1 における反応断面積の初期相対並進エネルギー依存	156
4.11	surface 2 における反応断面積の初期相対並進エネルギー依存	157
4.12	surface 1 における反応速度定数の Arrhenius plot	158
4.13	surface 2 における反応速度定数の Arrhenius plot	159

4.14 surface 1 に対しての $j=1$ の WP 計算による反応確率の初期相対並進エネルギー依存	160
4.15 surface 2 に対しての $j=1$ の WP 計算による反応確率の初期相対並進エネルギー依存	161
4.16 surface 1 に対しての $j=0$ 及び $j=1$ の WP 計算による反応断面積の初期相対並進エネルギー依存	162
4.17 surface 2 に対しての $j=0$ 及び $j=1$ の WP 計算による反応断面積の初期相対並進エネルギー依存	163
4.18 surface 1 における $j=1$ の WP 計算に対する反応速度定数の Arrhenius plot . .	164
4.19 surface 2 における $j=1$ の WP 計算に対する反応速度定数の Arrhenius plot . .	165
4.20 hh 分子の重心と N 原子間距離 R 及び bearing 角 θ についての surface 1 のポテンシャル等高線図	166
4.21 H_2 分子の重心と N 原子間距離 R 及び bearing 角 θ についての surface 2 のポテンシャル等高線図	167
4.22 H_2 分子の重心と N 原子間距離 R 及び bearing 角 θ についての初期波束 3 次元図	168

表目次

2.1	フィティングパラメーター	52
2.2	フィティングパラメーター c_i および a_i	53
2.3	フィティングパラメーター b_i	54
2.4	パラメーター	55
2.5	surface 1、2 及び SD に対するポテンシャルの特徴を表わす数値表	56
3.1	surface 1 と 2 の各温度における反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D)+H_2$	126
3.2	surface 1 と 2 の各温度における反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D)+D_2$	127
3.3	surface 1, 2 及び SD の product vibrational branching ratio	128
3.4	surface 1 と 2 の 300k での反応速度定数と reaction branching ratio と product vibrational branching ratio	129
4.1	surface 1 と surface 2 に対する WP 計算と QCT 計算の $j=0$ エネルギーしきい値	169
4.2	surface 1 と surface 2 の反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D)+H_2(j=0)$	170
4.3	surface 1 と surface 2 の反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D)+D_2(j=0)$	171
4.4	surface 1 と surface 2 に対する WP 計算の $j=1$ エネルギーしきい値	172
4.5	surface 1 と surface 2 の $j=1$ の反応速度定数と Arrhenius parameter	173

1

序論

1.1 本研究の目的

化学反応は、地球大気や宇宙空間などの気相、海水中や大気中などの水または工業や実験室で作られる水以外の溶媒からできた溶液中などの液相、および地殻などの固相、さらには気相-液相などの複数の相の間など、さまざまな状態で起こっている。これらの状態での反応は、たいていの場合にはいくつかの素反応が複雑にからんで起きており、複合反応と呼ばれている。化学速度論 (chemical kinetics) における研究の目的の一つは、複合反応がどのような素反応からできているかを明らかにして、反応機構をそれらの素反応で記述することである。したがって、複合反応の機構を知る上で、それぞれの素反応について反応物の濃度や温度などの条件に依存した速度を調べることは重要である。素反応の速度は、Boltzmann 分布に従ってエネルギーが反応物に分配されている温度平衡の条件で測定されることが多い。このような条件で測定される反応速度の研究は、巨視的な速度論 (macroscopic kinetics) と呼ばれている。巨視的な視点においても反応の進行過程で分子レベルで何が起こっているかを推測することが可能である。しかしながら、巨視的な速度論の研究においては、反応系が Boltzmann 分布に従っているとしているので、分子の振動、回転および相対並進運動といった分子のさまざまな運動を区別することはできない。分子の運動を区別した反応速度の研究は微視的な速度論 (microscopic kinetics) と呼ばれる。微視的な速度論の研究の役割は、巨

視的に起こっている反応を微視的な視点から調べて、化学反応に対する詳細な情報を得ることである。近年、レーザ誘起蛍光 (laser-induced fluorescence: LIF) 法や赤外分光 (infrared chemiluminescence) 法などの実験方法の進歩により微視的な速度論の研究が可能となり、反応の詳細についてさまざまな情報が得られるようになってきている。このような研究は反応動力学や反応ダイナミックスと呼ばれている。反応ダイナミックス (reaction dynamics) の研究の目的は、反応物の微視的な原子や分子の運動を調べて、反応速度定数や生成物の振動や回転といった量がどのような運動のプロセスに支配されるのかを明らかにして、化学反応にたいする知見を得ることである。

反応ダイナミックスの研究の分野で、原子と2原子分子の衝突によって起こる素反応の研究は重要である。なぜなら、この種の反応は複雑な反応の基礎的な素反応であると同時に、3つの原子のみで反応が起こるため、4つ以上の原子を含む反応より理論的研究が正確に行えるからである。H+H₂反応[1] – [16]、F(²P)+ H₂反応[17] – [38] およびO(¹D)+ H₂反応[39] – [92]などは、原子と2原子分子の素反応のうちで比較的多くの理論的および実験的研究がなされている反応の例である。

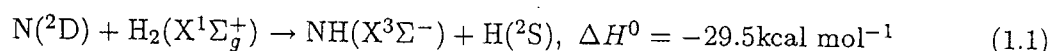
反応ダイナミックスの理論的研究は古典的または量子的な方法に大別される。準古典軌道 (quasi-classical trajectory: QCT) 計算と呼ばれる計算手法は、原子を質点である粒子とみなし、その質点の運動に対するハミルトンの運動方程式を解くことで反応を研究する方法である。準古典軌道計算は、量子計算よりも簡単でコンピュータ計算のアルゴリズムもある程度確立されているので、反応ダイナミックスの研究によく用いられている。しかし、現実の反応は系の量子的な振る舞いで起こっているので、古典計算はあくまでも現実の反応の近似である。古典計算は、反応系のエネルギーが大きい場合に量子計算のよい近似となる。運動量が大きくなるにつれて運動のde Broglie波長は短くなって量子効果が無視できるからである。最近のコンピュータ技術の発展で、反応ダイナミックスの研究にたいして、量子計算を行うことが可能になってきた。量子計算は、定常状態の量子計算[93] – [110]と量子波束 (wave

packet:WP) 計算 [111] – [134] に大別される。定常状態の量子計算では、反応系を表すハミルトニアン H を用いて Schrödinger 方程式 $H\psi = E\psi$ を数値計算する。量子波束計算では、 $i\frac{\partial}{\partial t}\Phi = H\Phi$ を数値計算する。二つの計算の大きな違いは、空間座標に依存する波動関数 ψ と空間座標と時間に依存する波動関数 Φ で、それぞれ反応を表すということである。定常状態の量子計算に比べて量子波束計算は時間に関する数値計算をもしなければならないという意味でより手間がかかるが、波束の動きを時間の関数として追跡できるのでより感覚的に理解しやすいという利点がある。

古典的または量子的理論計算における反応ダイナミックスの研究上必要なことは、ハミルトニアン H 、特に反応系のポテンシャルエネルギー V を正確に決めるということにある。古くは、半経験的方法である LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) 法 [135] – [138] がポテンシャルエネルギー曲面を決めることに広く使われた。この方法の元は Heitler-London の原子価結合法である。現在、ポテンシャルエネルギーを計算するのに広く使われている方法は *ab initio* 法 [139] – [141] と呼ばれる方法である。*ab initio* 法の基本概念は Hartree-Fock 方程式に基づく原子軌道関数 (基底関数) を用いて多原子分子の分子軌道関数をあらわして、変分原理により各原子配置におけるポテンシャルエネルギーを得ることである。*ab initio* は “はじめから” を意味するラテン語であり、*ab initio* 法の究極の目標はある分子を構成する原子がわかればそのポテンシャルエネルギーが “はじめから” 正確に計算できるということであろう。実際は分子軌道関数をあらわす基底関数をどのように選ぶか、また電子どうしの相関 (configuration interaction: CI) をどのように使うのかということで「この問題ならこの程度の基底関数のセットと電子相関でよい」という経験的結論にささえられている。コンピュータ技術の向上で多数の原子 (電子) をもった分子にたいして、*ab initio* 計算が行われてきた。3 原子分子の中で、もっとも正確なポテンシャルエネルギー曲面は $H+H_2$ 反応 [142] – [144] に対してである。電子の数が増えればそれだけ大規模で計算時間がかかる。またその計算結果の正確さを論じる必要がある。ポテンシャルエネルギー曲面を正確に決めるためには、

実験や理論計算にもとづく「証拠」が必要なのである。つまり、どういうポテンシャルエネルギー曲面ならどのような反応ダイナミクスが期待でき、どのようなポテンシャルエネルギー曲面が反応ダイナミクスをあらわすのに適当であるかということである。*ab initio*法によるポテンシャルエネルギー曲面の計算と反応ダイナミクスの理論計算および実験は三つのトライアングルをなし、そのどれがかけても反応を論じることはいかなるものである。

本研究の目的は窒素原子の第一励起状態 $N(^2D)$ 原子と基底状態の $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 分子との反応



に対して理論計算を行って、この反応のダイナミクスを明らかにすることである。反応(1.1)にたいして、準古典軌道計算と量子波束計算を用いて理論計算を行って、反応ダイナミクスにたいする情報を得ることを目的としている。そして、使用されたポテンシャルエネルギー曲面がどのように反応ダイナミクスに影響しているかという知見を得ることである。本論文は五つの章で構成されている。

以下のこの章では、3原子分子の反応として多くの研究があり、本研究の内容に深いかかわりのあると考えられる $O(^1D) + H_2$ 反応に関する研究の紹介を行う。次に、反応(1.1)の研究の背景について述べる。

第二章では、反応(1.1)の三種類のポテンシャルエネルギー曲面について述べてる。第一は *ab initio*法で計算されたポテンシャルエネルギー曲面を関数化した曲面である。このポテンシャルエネルギー曲面はエネルギーにたいする誤差が大きいので、数種の改良を加えて、より現実的と考えられるポテンシャルエネルギー曲面を第二のポテンシャルエネルギー曲面として提案している。他のグループによって最近提案された第三のポテンシャルエネルギー曲面と比較して、反応が起こる様子について概略を述べる。

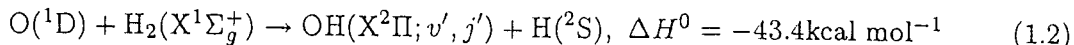
第三章では、第二章で求めたポテンシャルエネルギー曲面を用いた準古典軌道計算で、室温付近の反応速度定数の温度依存性と生成分子の振動分布及び回転分布などを求め、実験結果と比較して反応ダイナミクスにたいする情報を得る。

第四章では第二章で論じたポテンシャルエネルギー曲面をもとに量子波束計算を行っている。反応(1.1)は、発熱反応でありかつポテンシャルエネルギー曲面に NH_2 ラジカルに相当する深い井戸があるという量子計算をするのに難しい反応系である。この反応系に量子波束計算を試みて、反応速度定数に関する議論をおこない準古典軌道計算の結果と比較して、ポテンシャルエネルギー曲面の量子効果について論じる。

第五章では、第三章および第四章で得られた成果をまとめて結論としている。

1.2 O(¹D) + H₂反応

準安定励起状態のO(¹D)は水素と反応してOHラジカルを生成することが知られている。



ここで、 v' と j' はそれぞれ生成したOHラジカル振動と回転の量子数を表す¹。この反応とその水素原子の1つ又は2つを同位体置換した反応は基礎的で現実的な重要性のため多大なる注目を浴びてきた[39] – [92]。反応速度定数(反応断面積)、同位体置換した反応での生成物のOD/OH分岐比、生成ラジカル振動分布と回転分布および生成ラジカル散乱角度分布と並進エネルギー分布などは、反応ダイナミクスとポテンシャルエネルギー曲面について研究する上で欠くことのできない情報である。この節では、反応(1.2)について、現在までに報告されている実験結果および理論計算の結果をまとめ、それぞれの情報が反応ダイナミクスとポテンシャルエネルギー曲面の研究とどのように関わりがあるかを紹介する。

反応速度定数と反応断面積の測定

1976年にDavidsonらは時間分解発光(time resolved emission)法により298Kの温度で反応速度定数を測定した[41]。測定された反応速度定数はO(¹D) + H₂とO(¹D) + D₂反応のいずれも $1.3 \pm 0.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、H₂分子とD₂分子による反応速度定数の違い(同位体効果)は観測されなかった。反応速度定数が大きく古典的な衝突論で予想される値に近いこの結果は、ポテンシャルの入り口障壁が無視できるほど小さいことを示唆している。1995年にLaurentらは真空紫外(vacuum ultraviolet:VUV)レーザー誘起蛍光(laser-induced fluorescence:LIF)法を用いて約3.2kcal mol⁻¹の衝突エネルギー(初期相対並進エネルギー) E_{coll} でO(¹D) + HDの反応速度定数 k と反応断面積 σ_r を測定した[76]。測定された k と σ_r の値はOD+H生成系ではそれぞれ $k = 1.3 \pm 0.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及び $\sigma_r = 14.3 \pm 3.2 \text{ bohr}^2$ であり、OH+D生成系では $k = 1.0 \pm 0.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 及び $\sigma_r = 10.7 \pm$

¹以下、本論文では生成物の振動と回転量子数をそれぞれ v' と j' と表し、反応物の振動と回転量子数は v と j と表すこととする。

2.5 bohr²であった。1996年にはTalukdarとRavishankaraにより時間分解真空紫外共鳴蛍光 (time resolved VUV resonance fluorescence) 法を用いて298KでのO(¹D)+ H₂、O(¹D)+ D₂及びO(¹D)+ HDの反応速度定数が測定された[78]。それぞれ10⁻¹⁰cm³ molec⁻¹ s⁻¹の単位で1.2 ± 0.1、1.1 ± 0.1及び1.2 ± 0.1cm³ molec⁻¹ s⁻¹であり、Davidsonらの測定した値と大差ない。

KoppeらはLIF法を用いての衝突エネルギーE_{coll}= 4.6kcal mol⁻¹で反応速度定数と反応断面積を測定した[74]。測定された反応速度定数と反応断面積はO(¹D)+ H₂とO(¹D)+ D₂反応についてそれぞれk = 2.7 ± 0.6 × 10⁻¹⁰ cm³ molec⁻¹ s⁻¹とσ_r = 27.5 ± 5.4 bohr²、及び2.3 ± 0.5 × 10⁻¹⁰ cm³ molec⁻¹ s⁻¹とσ_r = 25.3 ± 5.1 bohr²である。4.6kcal mol⁻¹は温度に換算すると1000Kとなり、推奨されている298Kでの数値データ(O(¹D)+ H₂ 298K 1.0 ± 0.2 × 10⁻¹⁰ cm³ molec⁻¹ s⁻¹)より約2倍ほど大きいことが分かった[75]。つまり、温度が上がると反応速度定数が大きくなることになる。観測された現象を説明するために、反応の際に約1kcal mol⁻¹の活性障壁 (activation barrier) が存在するか、高い衝突エネルギーでは今まで考えられていたポテンシャルエネルギー曲面と違うポテンシャル曲面上で反応が進行しているという可能性が示唆された。活性障壁が存在する場合には、反応速度定数の温度依存があるはずであるが、352–204Kで温度依存性は測定されていない[42]。

OD/OH分岐比の測定

反応が始まって安定な中間体分子が形成され、並進、振動及び回転の各自由度にエネルギーが同様な確からしきで分配されれば、各分布は統計的なモデルに従うはずである。また、HD分子との反応によってできる反応物の分岐比も統計分布により予測できるはずである。統計的分配に要するのに十分長い間存在する中間体は長寿命中間体 (long-lived complex) と呼ばれる。統計的分配に分布が従わない場合の一つとして、寿命の比較的短い中間体しか形成されないことが考えられる。このような中間体は短寿命中間体 (short-lived complex) と呼ばれている。挿入 (insertion) 反応であれば、中間体を形成する可能性がある。引き抜き (

abstraction) 反応であれば、長寿命の中間体を形成する可能性が小さいと考えられている。

1985年にTsukiyamaらはLIF法を用いて $O(^1D) + HD$ 反応の生成物 OD/OH 分岐比 (branching ratio) を 1.13 ± 0.08 と求めた。彼らは簡単な統計モデルをもとに $O(^1D) + HD$ 反応が挿入反応であると示した[18]。1986年にButlerらはLIF法を用いて OD/OH 分岐比を 1.13 ± 0.08 と求めた[59]。1992年にMatsumiらはLIF法と共鳴イオン化 (resonance enhanced multiphoton ionization: REMPI) 法を用いて OD/OH 分岐比を測定した[72]。LIF法による測定で分岐は 1.3 ± 0.1 ($E_{coll} = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$)、REMPI法による分岐比は $E_{coll} = 2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ と $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ でそれぞれ 1.5 ± 0.2 と 1.4 ± 0.2 であり、Tsukiyamaらの結論をさらに確かなものとする結果になった。また、これらの結果はTalukdarとRavishankaraによる298Kでの測定結果 (1.33 ± 0.07) とよく一致している。古典力学的解釈によると、もし反応が引き抜き反応であれば、 HD 分子の重心が D 原子側に寄っていることで HD 分子が回転する際に H 原子が D 原子より空間を大きく移動する。それにより $O(^1D)$ 原子は H 原子と衝突する機会を増し、 OH 分子が多くなり分岐比は1より小さくなるはずである[25]。一方簡単な統計モデルによると[18]、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸 (基底状態の $H_2O(\tilde{A}^1A_1)$ 分子に相当し、始原系、生成系の両方から見てポテンシャルの最小値がある場合) で HOD 分子のエネルギーのランダム化が起こり分岐比は1より少し大きい値になる。上記の実験結果は $O(^1D) + H_2$ 反応が挿入反応により起こることを示唆していた。

振動および回転分布の測定

1979年にLuntzらはLIF法を用いて $O(^1D) + H_2$ 反応の生成分子 OH の $v'=0$ と $v'=1$ の回転分布を測定した[43]。Luntzらによって得られた結果をFig. 1.1に示す。Fig. 1.1に示すように、測定された回転分布は統計モデルにより計算された分布よりも高い回転状態が多い(このことを回転励起と略記する)。このことは、中間体 H_2O の寿命が短いためと考えられた。1980年にSmithとButlerはLIF法を用いて $O(^1D) + H_2$ 反応の生成分子 OH の $v'=0$ と $v'=1$ の回転分布及び $v'=0$ と $v'=1$ の振動分布の比を測定した[45]。彼らの測定した回転

分布はLuntzらの結果を再現していた。また、 $v'=0$ に対する $v'=1$ の比 $P_{OH}(1)/P_{OH}(0)$ は 1.10 ± 0.4 であった。1983年にButlerらは赤外分光(infrared chemiluminescence)法によりOH($v'=1, 2, 3$ と4)の振動分布を測定した[52]。SmithとButlerにより測定された振動分布比 $P_{OH}(1)/P_{OH}(0)$ の結果[45]とこの結果を組み合わせるとOHの振動分布を $P(v'=0:1:2:3:4) = 0.22:0.20:0.23:0.22:0.13$ と決定した。この振動分布も統計分布よりも高い振動状態が多く、O(¹D)+ H₂反応は挿入と引き抜きの両方の反応過程により進行するのではないかと考えられた。1986年にButlerらはLIF法を用いてO(¹D)+ H₂, D₂及びHDの生成分子OHとODの回転分布と振動分布を測定した[59]。測定された回転分布はSmithとButlerの結果[45]と定性的に一致していた。また、linear rotational surprisal[59]より外挿して得られた振動分布はOHとODのどちらの生成物についても、 $v'=0$ に対する $v'=1$ の比 $P_{OH}(1)/P_{OH}(0)$ は1より少し大きい値になっていた。同年にAkerとSloanは時間分解フーリエ変換分光法を(time-resolved Fourier transform spectroscopic technique)用いてO(¹D)+ H₂反応の生成分子OHの振動分布を測定した[60]。彼らはOH分子の振動状態が衝突によって緩和していく様子も報告した。Fig. 1.2にAkerとSloanが測定した振動分布を掲載した。この図で $\langle Z_{eff} \rangle$ は生成したOH分子がまわりの分子と衝突する平均の回数を示している。 $\langle Z_{eff} \rangle$ が小さいほど、反応直後の状態を示し、 $\langle Z_{eff} \rangle$ が大きくなるほど衝突によって反応直後にできたOH分子が脱活性(振動緩和)されていく様子を示している。この衝突緩和された振動分布と衝突緩和していない振動分布 $P(v'=1:2:3:4) = 0.29:0.32:0.25:0.13$ を比べることで生成分子OHの振動励起を確認し、短寿命の中間体の存在を示した。1987年にClevelandらはLIF法を用いて、非対角バンド(off-diagonal band)を測定することでO(¹D)+ H₂の生成分子OHの $v'=0$ と $v'=1$ の回転分布、及び $v'=2$ と $v'=3$ の振動分布の比を 0.39 ± 0.02 と求めた[61]。得られた回転分布はやはり励起していた。

生成物の並進エネルギー分布と散乱角度分布の測定

反応中間体が反応の進行過程で存在するかどうかを確かめるには生成物の散乱角度分布を調

べることも有用な方法の一つである。もし中間体が数回転するほどの寿命を持っていれば、生成物はあらゆる方向に等確率に散乱されるはずであり、散乱角度分布は前方後方対称な (forward-backward symmetric) 分布になるはずである。もし反応中間体が存在せずに、引き抜き反応が起こるなら後方にピークを持つような分布を示し、反応物が遠くはなれていても反応が起きやすいようなポテンシャルエネルギー曲面 (long range attractive potential energy surface) では衝突係数が大きい反応が起こり、結果として前方にピークを持つような分布になるはずである。

1981年にBussらは交差分子線 (crossed molecular beam) 法を用いてO(¹D)+ H₂反応の生成物の相対並進エネルギー分布と散乱角度分布を衝突エネルギー2.7kcal mol⁻¹で測定した[48]。生成物の並進エネルギー分布は統計分布に似ており、反応によって放出される全エネルギーに対する生成物の相対並進エネルギーの割合 f_t は約0.2と見積もられた。Fig. 1.3に示すように、微分散乱断面積の角度分布は90 degreeを中心とする前方後方対称な分布であった。LaurentらのVUV-LIF法を用いた $E_{coll}=3.2\text{kcal mol}^{-1}$ での測定によると、 f_t はO(¹D)+H₂, D₂及びHD(OD+HとOH+D)についてそれぞれ 0.37 ± 0.02 , 0.40 ± 0.03 及び 0.41 ± 0.07 (OD+H)と 0.32 ± 0.05 であった[76]。1995年にCheとLiuは(1+1)REMPI法とドップラーシフト (Doppler shift) 法により $E_{coll}=4.55\text{kcal mol}^{-1}$ でO(¹D)+ HDの生成原子H(D)の速度と散乱角度を測定した[77]。測定された f_t はOD+H生成系及びOH+D生成系でそれぞれ0.3と0.22であった。Fig. 1.4に示すように、散乱角度分布は前方後方非対称 (forward-backward asymmetry) で後方にピークを持った分布であった。このことはこれまでO(¹D)+ H₂反応は挿入反応で起こること示唆していた多くの実験事実と異なる結果であり、挿入反応に加えて引き抜き反応の可能性が起こることを示唆していた。1996年と1997年にAlexanderらはドップラー分解偏光レーザー誘起蛍光 (Doppler resolved-polarised laser induced fluorescence) 法により平均衝突エネルギー2.4kcal mol⁻¹でO(¹D)+ H₂($v=0$)の散乱角度分布を測定した[80][83]。生成物OH($v'=0, j'=5$)とOH($v'=0, j'=14$)の散乱

角度分布は後方にピークを持つ分布であった。1998年にAlagiaらは交差分子線法を用いてO(¹D)+ H₂(D₂)の散乱角度分布を衝突エネルギー1.9kcal mol⁻¹~5.3kcal mol⁻¹で測定し、衝突エネルギーが増加すると後方散乱の成分が増えていくことを確認した[91]。1999年にAhmedらは交差分子線イオンイメージング法を用いてO(¹D)+ D₂反応の生成物の並進エネルギー分布と散乱角度分布を2.4kcal mol⁻¹の衝突エネルギーで測定した[92]。彼らは生成物の並進エネルギーに対する散乱角度分布を測定しており、6kcal mol⁻¹ぐらいまでの生成物の並進エネルギーでは前方後方対称な散乱角度分布になっているが、生成物の並進エネルギーが高くなるにつれて前方にピークをもつ散乱分布になっていくことを示した。

理論計算

1980年にSchinkeとLesterによってO(¹D)+ H₂(X¹Σ_g⁺)→ OH(X²Π)+ H(²S)反応の¹A'ポテンシャルエネルギー曲面での準古典軌道 (quasi-classical trajectory:QCT) 計算が行われた[44]。¹A'曲面は*ab initio*法の一次の配置間相互作用 (first-order configuration interaction:FOCI) レベルの計算結果をSorbie-Murrell型の解析関数[40]にフィッティングして決定された。ただし、このフィッティングでは、O(¹D)+ H₂(X¹Σ_g⁺)の二つの解離極限O(¹D)+ H+HとO(³P)+ H+Hの存在によって生じる極大²を考慮していない。構築されたポテンシャルエネルギー曲面の発熱量は約50kcal mol⁻¹であり、始原系からはかつて約-163kcal mol⁻¹の深い井戸(基底状態のH₂O(¹A₁)分子に相当)を有している。またこの曲面はC_{2v}配置でポテンシャルエネルギーの入り口障壁を持たず、C_{∞v}配置で0.95kcal mol⁻¹の障壁を有している。このポテンシャルエネルギー曲面を用いて計算された300Kでの反応速度定数は $0.843 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。また、 $E_{\text{coll}} = 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ での生成分子OHの振動分布は $P(v'=0:1:2:3:4:5) = 0.244:0.223:0.217:0.156:0.097:0.063$ であり、統計分布より予測されるものより励起していることがわかった。また得られた回転分布はLuntzらの実験結果[43]を再現しており、統計分布より励起していた。衝突エネルギーが低い時には散乱角度分布は前方後方対称であったが、衝突エネルギーが高くなるとわずかに後方散乱の成分

²この極大は慣習的に*cusp*と呼ばれる。

が増える分布になっていた。このポテンシャルエネルギー曲面を用いた計算結果は初期の実験結果[43]を定性的に説明できるものであったが発熱量が実験値と異なることやcuspの存在を無視しているなどの問題点もあった。1981年と1982年にWhitlockらは原子価結合分子内二原子(valence bond diatomics-in-molecules:VB-DIM) 法[145][146]を用いて構築した¹A'ポテンシャルエネルギー曲面でQCT計算を行った[47][49]。ポテンシャルエネルギー曲面はC_{∞v}配置で0.8kcal mol⁻¹の入り口障壁を持っているが、C_{2v}配置では障壁はない。このポテンシャルエネルギー曲面の井戸の深さは-147.2kcal mol⁻¹であり、実験値に近い。しかし、この井戸でのH₂O($\tilde{A}^1A_1$) 分子の幾何構造はSchinkeとLesterらのポテンシャルエネルギー曲面での幾何構造に比べて実験値を再現していない。VB-DIM法の性質ゆえに発熱量は実験値と一致している。計算されたOHの振動分布は統計分布に近い分布であったが、回転分布は統計分布より励起していた。また、散乱角度分布は前方後方対称であった。OD/OH分岐比は5.6と計算され、実験値と一致しなかった。1986年にFitzcharlesとSchatzはMurrellとCarterによって構築されたポテンシャルエネルギー曲面を用いてQCT計算を行った[57]。MurrellとCarterによって構築されたポテンシャルエネルギー曲面はSorbie-Murrell型の解析関数[40]を用いて基底状態H₂O($\tilde{A}^1A_1$) 分子の幾何構造や振動数の実験値に合うようにフィッティングされたものである[53]。このポテンシャルエネルギー曲面は入り口障壁をもたず、C_{∞v}配置の方がC_{2v}配置より引力的(attractive) である。発熱量は42.4kcal mol⁻¹で井戸の深さは168.1kcal mol⁻¹と実験値に近い。計算された300Kでの反応速度定数は 1.75×10^{-10} cm³ molec⁻¹ s⁻¹であり、OD/OH分岐比は0.5kcal mol⁻¹の衝突エネルギーで1.1であった。O(¹D)+ H₂反応で生成されるOH分子の振動分布P(ν' =0:1:2:3:4:5)は0.301:0.256:0.212:0.150:0.079:0.002であった。また、回転分布は励起していることが確認された。1989年にはBadenhoopらによってSchinkeとLesterの構築したポテンシャルエネルギー曲面を用いた定常状態の量子計算が試みられた。この計算は2次元のモデル計算であり、計算されたO(¹D)+ H₂反応の生成分子OHの振動分布は実験値とは一致しなかった。

1996年にPengらによってSchinkeとLesterの構築したポテンシャルエネルギー曲面を用いた量子波束 (wave packet) 計算が行われた。計算された反応断面積の並進エネルギー依存と反応速度定数の値はほぼQCT計算を再現するものであった。1996年と1997年にSchatzの研究グループによって、より精度の高い *ab initio* 計算によるポテンシャルエネルギー曲面が報告された[81][85]。 *ab initio* 計算は $^1A'$ 曲面と $^1A''$ 曲面について多参照配置間相互作用 (multireference configuration interaction) レベルで行われた。以前に研究されたポテンシャルエネルギー曲面に比べて、発熱量及び井戸での $H_2O(\tilde{A}^1A_1)$ 分子の幾何構造と井戸の深さは実験値に近いものである。この二つの曲面を用いたQCT計算の結果はCheとLiuの実験による散乱角度分布[77]を説明できたが、Butlerらの振動分布の実験結果[52]を説明することはできなかった。1996年にAlexanderらは改良されたSchinkeとLesterのポテンシャルエネルギー曲面[79]を用いてQCT計算を行い $OH(v'=0, j'=5, 14)$ の散乱角度分布が後方にピークを持つ分布であることを示した[80]。計算された分布は実験結果[80][83]を再現しており、基底状態の $^1A'$ 曲面だけでも後方散乱になる可能性を示唆していた。

長年の多くの研究で $O(^1D) + H_2$ 反応の詳細が分かってきた。しかし、実験技術の向上と理論計算におけるコンピュータ技術の発展により、なすべき新しい研究課題も多い。 $O(^1D) + H_2$ のような単純な3原子分子の反応でもまだ未知な点が多いのが現状である。

1.3 $N(^2D) + H_2$ 反応の研究背景

N 原子の $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ 電子配置より生じる電子状態は ^4S 、 ^2D および ^2P である。第一励起状態 ^2D は基底状態より $54.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほどエネルギー的に高く、発光寿命が長い ($^2D_{3/2}$ 状態で 40h、 $^2D_{5/2}$ 状態で 17h) ことから準安定状態と呼ばれる。 $N(^2D)$ 原子は上層大気中で観測され、第二励起状態 ^2P から ^2D への遷移による発光 (1040nm) および ^2P から ^4S への遷移による発光 (346.6nm) はオーロラ光の一部をなしている [147]。反応 (1.1) は $H + NF_2$ 燃焼フラーム中で確認されており [148][149]、3 原子分子の素反応として、化学反応の基礎的研究の一端になる反応である。

1970 年代から 80 年代にかけて反応 (1.1) の室温付近 ($\sim 300\text{K}$) の反応速度定数がいくつかの研究グループによって測定されてきた [150]–[154]。1991 年には、反応 (1.1) の動力学的研究が Dodd らによって初めて行われた [155]。Dodd らは N_2 分子と H_2 分子の混合気体に電子ビームをパルス照射をし、 $NH(X^3\Sigma^-, v'=1, 2, 3, 4)$ の赤外発光を時間分解フーリエ分光法で測定し、振動分布を測定した。赤外発光法による実験なので、 $v'=0$ への分布は直接観測できない。そこで、彼らはサプライザル解析 (surprisal analysis) と呼ばれる外挿の方法 [155] を用いて、 $v'=0$ の分布を見積もった。この分布は $v'=0$ の分布が少ない反転 (inverted) 分布であり、Dodd らは反応 (1.1) が長寿命の中間体 NH_2 を経由せずに直接引き抜きの反応が起こると結論した。

1993 年に、Suzuki らは反応 (1.1) とその重水素を用いた反応についてパルス放射線分解法により、213K から 300K の温度での反応速度定数の温度依存性を測定した [156]。実験に加えて、変分遷移状態理論 (canonical variational transition state theory) 計算と準古典軌道 (quasi classical trajectory) 計算が行われた。遷移状態理論と準古典軌道計算に用いられたポテンシャルエネルギー曲面は LEPS (London-Eyring-Polanyi-sato) 法によって構築されており、必要とされるパラメーターは実験により得られた速度定数の温度依存を再現するように選ばれている。このポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁は $C_{\infty v}$ 配置のときにもっと

も低く、そのエネルギーは始原系から測って $1.43 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。また、 NH_2 ラジカルに相当する井戸はない。したがって、 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子に共線的に近づいて反応が起こる、いわゆる直接引き抜き反応をしめすポテンシャルエネルギー曲面であった。しかし、このポテンシャルエネルギー曲面を用いて計算された NH 分子の振動分布は、Dodd らの測定による振動分布より $v' = 0$ の分布がさらに少ない、励起した分布になっていた。

1995 年に、Kobayashi らは FOCI レベルの *ab initio* 法によって得られたポテンシャルエネルギーを解析関数化した曲面 (以下、このポテンシャルエネルギー曲面を surface 1 と略記する) を用いて、反応速度定数の温度依存、 NH 分子の振動分布および回転分布を準古典軌道計算により求めた [157]。計算により求められた反応速度定数は 300 K で $2.90 \pm 0.04 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、Suzuki らの実験結果 $2.44 \pm 0.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ より少し大きい値であったが、同位体効果はほぼ実験値と一致していた。計算により求められた振動分布は Dodd らの実験結果を再現しており、回転は統計分布に近い分布であった。この計算に用いられたポテンシャルエネルギー曲面は $C_{\infty v}$ 配置で $1.32 \text{ kcal mol}^{-1}$ の入り口障壁をもち、 C_{2v} 配置で $4.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ の入り口障壁をもつ曲面である。したがって、 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子に共線的に近づく点では Suzuki らの LEPS 曲面と似ている。しかし、surface 1 が Suzuki らの LEPS 曲面と大きく異なる点は、始原系から測って約 $-130 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほどの NH_2 ラジカルに相当する深い井戸がある点であった。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子に共線的に近づくことで励起した振動が、この井戸を経由することによって振動状態の緩和を起こすことが示されたのである。1996 年に Takayanagi らは、surface 1 を用いて定常状態の量子計算をおこなって、反応速度定数および NH 分子の振動分布を求めた [158]。この量子計算は全軌道角運動量量子数 J および H_2 分子の回転角運動量量子数がともに 0 の条件で行われ、 $J > 0$ の反応確率を求めるために J-shifting approximation と呼ばれる近似計算 [116, 118, 121, 125] が使用された。求められた反応速度定数の温度依存は Suzuki らの実験結果を再現しており、振動分布は Dodd らの実験結果を再現する分布であった。

1996–98年に、UmemotoらはNO分子の2光子光分解により生成したN(²D)原子をH₂(D₂およびHD)分子と反応させて、NH(ND)分子の $v' = 0$ と $v' = 1$ の振動分布の比および各振動量子数に対する回転分布をLIF法により測定した[159]–[161]。また、各々の反応の295Kでの反応速度定数を求めた[162]。NH分子の場合、 $v' = 0$ に対する $v' = 1$ の比 $P_{NH}(1)/P_{NH}(0)$ は 0.8 ± 0.1 であり、Doddらにより求められた振動分布の比2.1[155]およびKobayashiらによって求められた振動分布の比1.7[157]より約2倍ほど $v' = 0$ に多く分布していた。ND分子の場合の比 $P_{ND}(1)/P_{ND}(0)$ は 1.0 ± 0.2 と測定され、やはりKobayashiらによって求められた振動分布の比1.7より $v' = 0$ の分布が多い結果となった³。surface 1では、N(²D)原子がH₂(D₂)分子に共線的に近づく反応の方が、N(²D)原子がH₂(D₂)分子に垂直に近づく反応より多い。Umemotoらは測定した振動分布の比とKobayashiらの結果を比較することで現実のポテンシャルエネルギー曲面では、C_{2v}配置の入り口障壁の高さがもっと低いのではないかと予測された。

1997年にKobayashiらはsurface 1を改良したポテンシャルエネルギー曲面(以下このポテンシャルエネルギー曲面をsurface 2と略記する)を用いて準古典軌道計算を行った[163]。ポテンシャルエネルギー曲面は入り口障壁、井戸の深さおよび井戸でのNH₂ラジカルの幾何構造を実験結果に合うように改良したものである。入り口障壁のエネルギーはC_{∞v}配置よりC_{2v}配置の方が約1kcal mol⁻¹ほど低く、井戸はJensenらの*ab initio*曲面[164]をsurface 1[157]になめらかに結合させたものである。改良されたポテンシャルエネルギー曲面を用いて求められた反応速度定数、振動分布の比および回転分布はSuzukiらの実験結果[156]とUmemotoらの実験結果[159]–[161]と一致していた。これらの結果、反応速度定数と振動分布はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁と井戸の存在に依存して変化するということが提言された。また、O(¹D)+ H₂反応の回転分布[44]と比較することにより、回転分布がポテンシャルエネルギー曲面の出口の形状に依存して決まるということも提言された。

³Umemotoらによる $v' = 0$ に対する $v' = 1$ の比 $P_{NH}(1)/P_{NH}(0)$ とDoddらによる $v' = 1 \sim 4$ の振動分布を組み合わせると $v' = 0 \sim 4$ までの振動分布を得ることができる。以下この分布をcombined experimental resultと呼ぶこととする。

1999年に、Schatzらのグループは交差分子線法を用いて、はじめて、 $N(^2D) + D_2$ 反応によって生成されるNDラジカル⁴の相対並進エネルギー分布と散乱角度分布を衝突エネルギー $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ および $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ で測定した[165]。求められた散乱角度分布は前方後方対称性を示し、反応(1.1)が NH_2 ラジカルに相当する深い井戸を経由して進行することを確認した。同年に、Schatzらのグループは実験結果と比較するために、二次の配置間相互作用(second-order configuration interaction: SOCI)レベルの*ab initio*法によってポテンシャルエネルギー曲面を構築した(以下このポテンシャルエネルギー曲面をsurface SDと略記する)[166]。FOCIでは、内殻から原子価軌道への一電子励起と原子価軌道から仮想軌道(virtual orbital)への一電子励起を考慮して電子相関を計算する。SOCiは、二つの電子の仮想軌道への励起を考慮するというので、より精度の高い計算とされている。surface SDを用いた準古典軌道計算により求められた散乱角度分布は実験結果と一致していることが分かった。surface SDを用いた準古典軌道計算で求められた振動分布は、Umemotoらの実験結果[159]より $v' = 0$ への分布がおおく、反応速度定数はSuzukiらの実験結果[156]より小さな値をとり、回転分布はUmemotoらの結果[160]より励起していることが分かった。同年、HonvaultとLaunayらはこのSODIポテンシャルエネルギー曲面を用いて定常状態の量子計算を行い、反応(1.1)によって生じるNHラジカル⁴の振動分布、回転分布および散乱角度分布を求めた[167]。相対並進エネルギー $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ で求められた振動分布は、Schatzらのグループによって計算された結果[166]とほぼ一致していた。

2000年に、UmemotoらはLIF法によるA-X非対角遷移を測定することによって、NHラジカル⁴の $v' \geq 2$ の振動分布比を決定した[168]。以前にUmemotoらにより測定された $v' = 0$ と1の振動分布比[160]とこれらの結果を組み合わせることで振動分布を求めた⁴。Fig. 1.5に二種類の実験値、combined experimental resultとoff-diagonal experimental results、の振動分布を示す。off-diagonal experimental resultsは生成物の振動が高くなるにつれて単調減少している。同年には、Schatzらのグループは $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH(a^1\Delta) + H$ 反応のポテ

⁴以下、この振動分布をoff-diagonal experimental resultと呼ぶ。

ンシャルエネルギー曲面を *ab initio* 法により構築し、準古典軌道計算を行って反応速度定数を求めた[169]。この反応は $8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ の吸熱反応であると計算され、室温での反応速度定数は 10^{-16} のオーダーであると報告された。

1.4 第一章の図

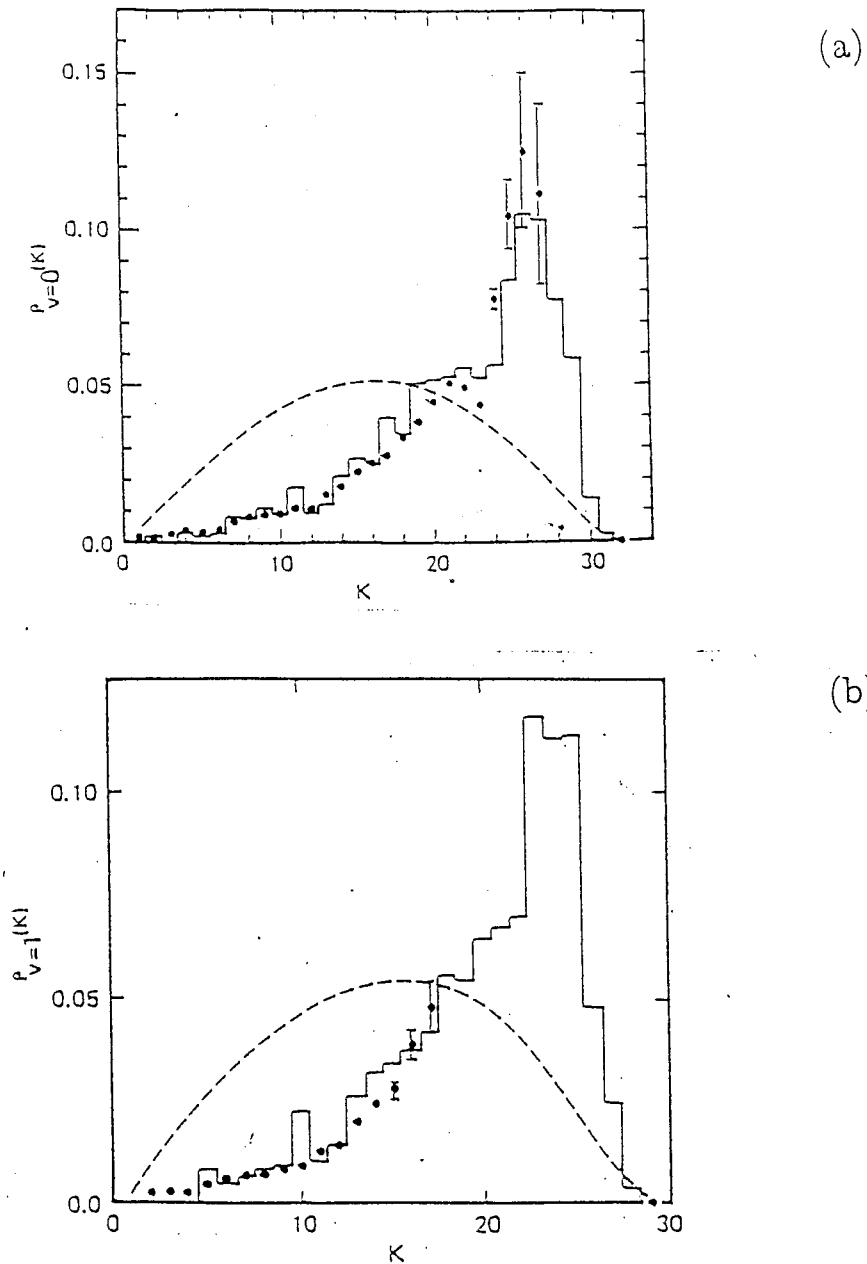


Figure 1.1: $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ 反応によって生じる OH の回転分布
 (a) $OH(v'=0)$ (b) $(v'=1)$. 横軸は回転量子数で、縦軸はそれぞれの回転状態にたいして規格化された確率を示す。黒丸は実験値で、ヒストグラムは QCT 計算の結果、破線は統計モデルによる分布を示す (Luntz らの論文より [43])

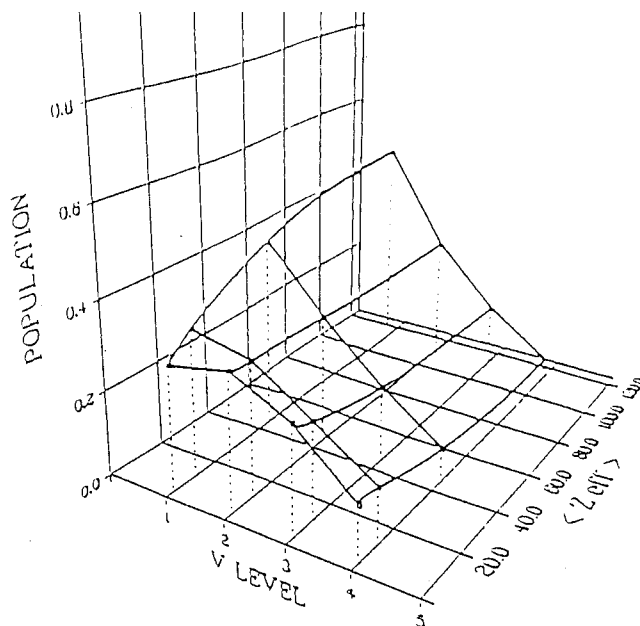


Figure 1.2: $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ 反応によって生じる OH の振動分布
 $\langle Z_{eff} \rangle$ は脱活性衝突の平均回数をしめし、V LEVEL は振動量子数を示す。POPULATION
 は V LEVEL に対する確率を示している (Aker らの論文より [60])

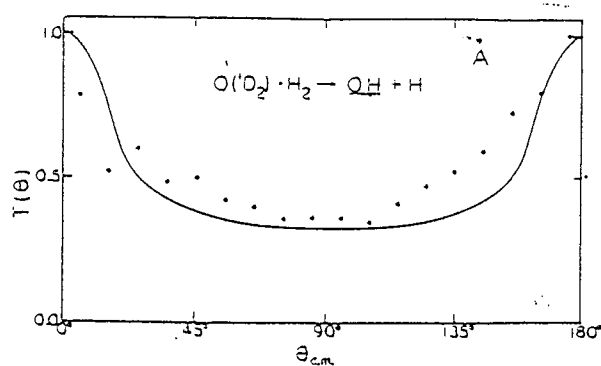


Figure 1.3: $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ 反応によって生じる OH の散乱角度分布
 横軸は散乱角度を示す (Buss らの論文より [48])

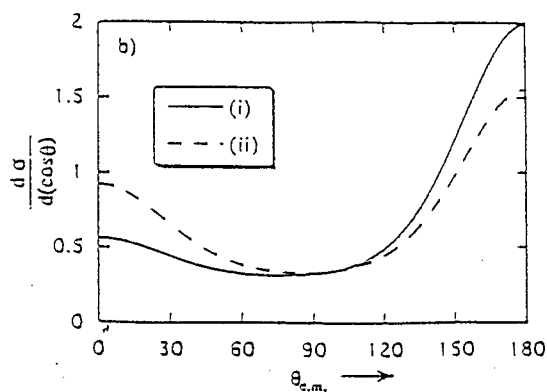


Figure 1.4: $O(^1D) + HD \rightarrow OD(OH) + H(D)$ 反応によって生じる OH(OD) の散乱角度分布
 横軸は散乱角度を示す。実線は OD+H の分布を示し、破線は OH+D の分布を示す (Che と
 Liu の論文より [77])。

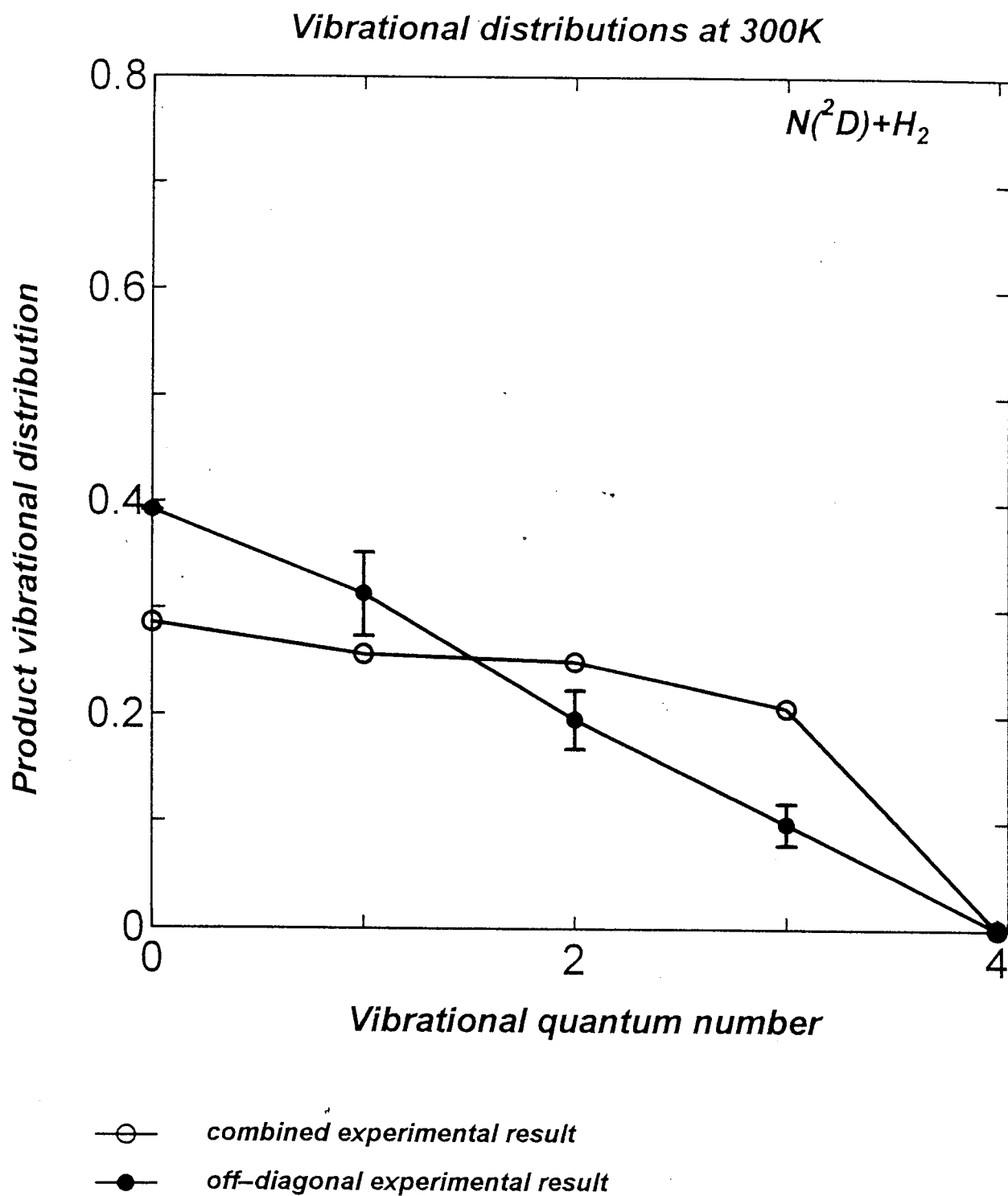


Figure 1.5: $N(^2D)+H_2$ 反応によって生成する振動分布。combined experimental result と off-diagonal experimental result。

2

ポテンシャルエネルギー曲面

2.1 $N(^2D) + H_2$ ポテンシャルエネルギー曲面の構築

この章では本研究で用いられた $N(^2D) + H_2$ 反応のポテンシャルエネルギー曲面、surface 1、surface 2およびsurface SDについて述べる。 $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応の C_s 配置での相関図 (correlation diagram) を Fig. 2.1に示す。この図から $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NH(X^3\Sigma^-) + H_2(^2S)$ 反応は $^2A''$ 曲面で断熱的に反応することがわかる。 $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応系の H_2 分子が解離するとき $N(^2D) + H + H$ に解離するのではなく、 $N(^4S) + H + H$ に解離することに注意する必要がある。 $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応系は引力的 (attractive) ポテンシャルエネルギー曲面 $^2A''$ で $N(^2D) + H + H$ と相関している。 $N(^4S) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 系は反発的 (repulsive) ポテンシャルエネルギー曲面 $^2A''$ で $N(^4S) + H + H$ と相関している。ポテンシャルエネルギーの非交差の法則によると同じ対称性の曲面は交わることができない。したがって、 $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 系は断熱的に $N(^4S) + H + H$ と相関する。

2.1.1 surface 1について

NH_2 のポテンシャルエネルギーは C_{2v} 配置と $C_{\infty v}$ 配置についてTakayanagiによって *ab initio* 法を用いて計算された[170]。使用された基底関数 (basis set) はtriple-zeta 分極関数 (polarization function) であり、エネルギーはcomplete-active-space self-consistent-field(CASSCF)法によって見積もられた。原子価軌道群 (active space) はH原子の二つの1s軌道とN原子

の2s及び2p軌道であった。電子相関は一次の配置間相互作用 (First-order configuration interaction:FOCI) レベルによって考慮されている。これらの計算は HOND プログラムによって行われた[171]。 *ab initio* 計算は反応に重要と考えられる分子の原子間距離によって364の配置でエネルギー計算が行われた。これら364の配置のエネルギーは多項式展開である Sorbie-Murrell 型の解析関数に類似した関数 $V_{SSM}(r_1, r_2, r_3)$ にフィットした[40]。

$$V_{SSM}(r_1, r_2, r_3) = V_{NH}(r_1) + V_{HH}(r_1, r_2, r_3) + V_{NH}(r_3) + V_{NHH}(r_1, r_2, r_3) \quad (2.1)$$

ここで、 r_1 と r_3 はNHの原子間距離を示し、 r_2 はHHの原子間距離を示す。 V_{NH} と V_{HH} は2原子分子NHとHHの原子間ポテンシャルエネルギーを示す関数であり、 V_{NHH} は3原子分子NHHのポテンシャルエネルギーを表す関数である。 V_{NH} は2原子分子のポテンシャルエネルギーを表す関数としてよく用いられる Morse 関数[172][173]を使った。

$$V_{NH}(r_i) = De \left(\left(1 - e^{-\alpha(r_i - Re)} \right)^2 - 1 \right) \quad i = 1, 3 \quad (2.2)$$

De 、 α 及び Re はフィティングパラメーターである。Sorbie-Murrell型の解析関数では、 V_{HH} は r_2 のみに依存する関数である。しかし、(2.1)式中の V_{HH} は r_1 、 r_2 及び r_3 に依存するように定める必要がある。O(¹D) + H₂反応と同じように[44]、HHの原子間ポテンシャルエネルギーはN(²D)の存在によって特有の変化を生じる。N(²D) + H₂はH₂が解離する極限においてN(²D) + H + HではなくN(⁴S) + H + Hに相関するのでH₂のポテンシャルエネルギー曲線には極大になる部分 (cusp) が存在する。よってH₂のポテンシャルエネルギーは単純に Morse 関数で表すことができない。Fig. 2.2にC_{∞v}配置においていくつかの r_1 に対して *ab initio* 法により計算されたHHのポテンシャルエネルギーを示す¹。 $r_2 \sim 2.5$ bohrに極大になる部分が確認できる。この極大の部分がcuspである。 r_1 が ∞ から小さくなるにつれてcuspが生じ、 $r_1 = 5.7$ bohrのとき最大になり、さらに r_1 が小さくなるとcuspも小さくなる。こ

¹C_{∞v}配置であるので $r_3 = r_1 + r_2$ 。

の特徴を表すために2.1式の V_{HH} は r_1 , r_2 及び r_3 に依存するように定めたのである。

$$\begin{aligned}
 V_{HH}(r_1, r_2, r_3) = & Dey \left(\left(1 - e^{-\beta(r_2 - Rey)} \right)^2 - 1 \right) \\
 & + Deg e^{-\beta g(r_2 - Reg)^2} \\
 & - c_4 W(r_1, r_2, r_3) \cos^2 \theta
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

ここで、 $W(r_1, r_2, r_3)$ は

$$W(r_1, r_2, r_3) = e^{-c_0(r_2 - c_1)^2} e^{-c_2(r_1 - c_3)^2} e^{-c_2(r_3 - c_3)^2} \tag{2.4}$$

で表されたとした。 Dey 、 β 、 Rey 、 Deg 、 βg 、 Reg 及び c_i は *ab initio* の計算値を再現するように定めたフィティングパラメーターである。 θ は HH 分子の重心と N 原子をむすんだ線が HH 分子軸となす角度 (bearing 角) である。(2.3) 式の右辺の2項目が Fig. 2.2 に示すようにな cusp を表し、3 項目はその cusp が r_1 (または r_3) と r_2 によって変化していくことを考慮して付け加えられた項である。3 原子分子を表すポテンシャルエネルギー $V_{NHH}(r_1, r_2, r_3)$ は次の (2.5) 式によって表される。

$$V_{NHH}(r_1, r_2, r_3) = \left[\sum_{i=0}^{36} b_i P_i(r_1, r_2, r_3) \right] T(r_1, r_2, r_3) \tag{2.5}$$

ここで $T(r_1, r_2, r_3)$ は

$$\begin{aligned}
 T(r_1, r_2, r_3) = & (1 - \tanh(b_{37}(r_1 - b_{38})/2)) \\
 & \times (1 - \tanh(b_{37}(r_3 - b_{38})/2)) \\
 & \times (1 - \tanh(b_{39}(r_2 - b_{40})/2))
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

$P_i(r_1, r_2, r_3)$ は r_1 、 r_2 及び r_3 の多項式の関数であり、 b_i はその係数を表している。

上記の式のパラメーターについて非線形最小二乗法を行い、*ab initio* 法により計算された 364 配置のエネルギーを関数化した。*ab initio* 法で計算された 364 配置のエネルギーは誤差が大きく現実の反応熱を表していない。現実的なポテンシャルエネルギー曲面を得るため

に、関数化されたポテンシャルエネルギー曲面 $V_{SSM}(r_1, r_2, r_3)$ に対して反応熱の補正をする関数 $V_{cor}(r_1, r_2, r_3)$ を付け加えた。

$$V_1(r_1, r_2, r_3) = V_{SSM}(r_1, r_2, r_3) + V_{cor}(r_1, r_2, r_3) \quad (2.7)$$

ここで、 $V_{cor}(r_1, r_2, r_3)$ は

$$V_{cor}(r_1, r_2, r_3) = -a_0 \left(e^{-a_2(r_1-a_4)^2} + e^{-a_2(r_3-a_4)^2} \right) - a_1 e^{-a_3(r_2-a_5)^2} \quad (2.8)$$

である。 a_i はパラメーターである。最終的なポテンシャルエネルギー曲面を表す関数

$V_1(r_1, r_2, r_3)$ をこれ以後 surface 1 と略記する。フィッティングパラメーターは Table 2.1, 2.2 及び 2.3 に示した。

2.1.2 surface 2 について

1.3 節で述べたように、surface 1 を用いた準古典軌道計算による $v' = 0$ の振動分布が実験値より小さかった。これを改良するために surface 1 の入り口障壁の付近の補正を試みた。surface 1 のポテンシャルエネルギーの入り口障壁の近傍を補正するために、surface 1 のポテンシャルエネルギーを示す関数 $V_1(r_1, r_2, r_3)$ に補正関数 $V_M(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta)$ を付加した。surface 1 のポテンシャルエネルギーの入り口障壁は後の節で示すように HH 分子の原子間距離 $R_{HH} (= r_2)$ と HH 分子の重心と N 原子をむすんだ距離 R_{N-CM} 及び bearing 角 θ に依存して変わるので、補正関数 V_M はそれらの変数に依存した関数として記述するのが好ましい。 $V_1(r_1, r_2, r_3)$ を変数変換して $V_1(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta)$ と表す²。surface 1 の入り口障壁を補正したポテンシャルエネルギー $V_e(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta)$ は

$$V_e(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta) = V_1(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta) + V_M(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta) \quad (2.9)$$

ここで、

$$V_M(R_{HH}, R_{N-CM}, \theta) = (-V_0(\theta) + V_c) e^{-a(R_{HH} - (R_{HH})_0)^2} e^{-b(R_{N-CM} - (R_{N-CM})_0)^2} \quad (2.10)$$

$$^2 r_1 = (R_{HH}^2/4 + R_{N-CM}^2 - R_{HH}R_{N-CM}\cos\theta), \quad r_3 = (R_{HH}^2/4 + R_{N-CM}^2 + R_{HH}R_{N-CM}\cos\theta).$$

$$V_0(\theta) = d_1 - d_2 \cos^2 \theta - d_3 \cos^4 \theta \quad (2.11)$$

である。補正関数 V_M は $(R_{HH})_0$ and $(R_{N-CM})_0$ で最大になる。surface 1 の入り口障壁は $R_{HH}^\ddagger = 1.4$ bohr 及び $R_{N-CM}^\ddagger = 4.1$ bohr の位置に存在し、 θ の値の変化でこの位置は大きく変わらないので、 $(R_{HH})_0$ 及び $(R_{N-CM})_0$ の値はこれら $R_{HH}^\ddagger$ 及び $R_{N-CM}^\ddagger$ の値より少し大きい値を適当に割り当てた。a と b は補正の行う幅を決めるパラメーターである。入り口障壁のエネルギーの高さの θ 依存は(2.11) 式の $V_0(\theta)$ によって決めた。(2.11) 式のパラメーター d_1 、 d_2 及び d_3 は $(R_{HH})_0$ と $(R_{N-CM})_0$ での surface 1 のポテンシャルエネルギーの高さに(2.11) 式をフィティングすることで決定した。定数 V_c は測定された反応速度定数[156] を再現するように(2.11) 式に付加した。約10種類のポテンシャルエネルギー曲面を構築し、測定された反応速度定数と Umemoto らにより測定された振動分布比 (combined experimental result) [159][160] を再現しているパラメーターの組、 $(R_{HH})_0$, $(R_{N-CM})_0$, a, b, d_1 , d_2 , d_3 及び V_c を Table 2.4 に記した。

surface 1 の C_{2v} 配置でのポテンシャルエネルギーの井戸は実験的に決められた NH₂ ラジカルの幾何構造とエネルギーの深さに近い値をとっているが、若干の差がみられる。現実的なポテンシャルエネルギー曲面を得るために井戸の近傍でも補正を行った。

$$V_2(r_1, r_2, r_3) = \alpha(V_{Jensen}(r_1, r_2, r_3) - V_d) + (1 - \alpha)V_e(r_1, r_2, r_3) \quad (2.12)$$

ここで、 V_{Jensen} は Jensen らによって決められたポテンシャルエネルギーの井戸の近傍を表す関数である[164]。 α はスイッチング関数 (switching function) であり、次式で表される。

$$\alpha = e^{-f(r_1-(r_1)_w)^2 - f(r_3-(r_3)_w)^2 - g(r_2-(r_2)_w)^2} \quad (2.13)$$

このスイッチング関数により、補正はポテンシャルエネルギーの井戸の近傍 $(r_2)_w = 3.0$ bohr 及び $(r_1)_w = (r_3)_w = 1.93$ bohr で有効になる。補正の領域を決めるパラメーター f と g はそれぞれ 3.0 と 1.0 bohr⁻² と任意に決めた。また(2.12) 式中の V_d は井戸の深さを補正する

定数であり、 $-176.9893 \text{ kcal mol}^{-1}$ と決めた。以降、 $V_2(r_1, r_2, r_3)$ で表されるポテンシャルエネルギー曲面を surface 2 と略記する。

2.1.3 surface SD について

1.3節で述べたように、最近、Schatz らのグループはSOCl レベルの *ab initio* 法によってポテンシャルエネルギー曲面を構築した[166]。Schatz らが行ったこのポテンシャルエネルギー曲面の特徴と surface 1 および surface 2 の曲面の特徴を比べることは重要である。彼らの構築したポテンシャルエネルギー曲面をこれ以降、surface SD と記し、次節2.2で、surface 1 および surface 2 とあわせて surface SD の特徴を解析する。

2.2 $N(^2D) + H_2$ ポテンシャルエネルギー曲面の概容

始原系 $N(^2D) + H_2$ と生成系 $NH + H$ で、原子が分子と無限に離れているときにはそれぞれ、 H_2 分子と NH ラジカルのためのポテンシャルエネルギーとなる。Fig. 2.3 と 2.4 に surface 1, 2 及び SD の H_2 ポテンシャルエネルギー曲線と NH ポテンシャルエネルギー曲線を示す³。図は始原系 $N(^2D) + H_2$ をエネルギー原点としている。これ以降すべてのポテンシャルのエネルギーはこのエネルギー原点からはかったものとする。Fig. 2.3 のポテンシャルエネルギーの極小は H_2 分子の平衡核間距離とエネルギーを示し(この極小をエネルギー原点としているので、エネルギーの値は 0 である。) ている。Fig. 2.4 のポテンシャルエネルギーの極小は NH ラジカルの平衡核間距離とそのときのエネルギーを示している。上述したエネルギー原点により NH ラジカルの平衡核間距離でのポテンシャルエネルギーが反応の発熱量に相当する。発熱量は実験値と比べて 1kcal mol^{-1} 程度ほど異なっている。これらの数値を実験値とあわせて Table 2.5 に示した。surface 1 と 2 の H_2 ポテンシャルと NH ポテンシャルはほとんど一致しているために、曲線が重なっていて区別できない。Fig. 2.3 の H_2 ポテンシャルでは、各 surface とも約 3 bohr に 2.1 節で説明した cusp が存在する。これは前述したように $N(^2D) + H + H$ と $N(^4S) + H + H$ の非交差の法則により生じたものである。surface SD では surface 1 と surface 2 より cusp が約 25kcal mol^{-1} ほど大きい、 H_2 分子の平衡核間距離は各曲面で等しい。

3 原子分子系では 2 つの原子間距離 ($N-H$ と $H-H$) とひとつの角度を決めることでポテンシャルエネルギーの値が定まる。そのうちひとつを固定すれば 3 次元空間でのポテンシャルの様子を描くことができる。 H_2 分子間距離 r と H_2 分子の重心からはかった N 原子の距離を R とし、 r と R のなす角度(この角度を今後 bearing 角 θ とする)を 90 degree にするとちょうど NH_2 の二等辺三角形ができる。この二等辺三角形は点群は C_{2v} 配置である。また $H-H-N$ を一直線上に並べた配置は $C_{\infty v}$ 配置である ($\theta = 0$ degree)。Fig. 2.5、2.6 および 2.7 にそれ

³ コンピューター計算でこのポテンシャルエネルギーを求めるときには、原子と分子の距離を 10 bohr としている。

それぞれsurface 1、surface 2およびsurface SDのポテンシャルエネルギー等高線図を示す。それぞれの図の(a)はC_{2v}配置について、(b)はC_{∞v}配置について描かれている。各surfaceともC_{2v}配置でポテンシャルに-120 ~ -130 kcal mol⁻¹の最小値が存在する。この最小値はポテンシャルの井戸(well)とも呼ばれ、NH₂(X ²B₁) ラジカルに相当する。Table 2.5に示されているように、surface 1では実験値と比べてHH原子間距離が短く、6 kcal mol⁻¹ほど深い。surface 2とsurface SDはほぼ実験値に近い値である。(a)のC_{2v}配置及び(b)のC_{∞v}配置について最小エネルギー経路(minimum energy path:MEP)を辿った図をそれぞれFig. 2.8と2.9に示す。MEPは各配置での最小のエネルギーを始原系(R = ∞)から辿っているもので、反応がおこる場合のエネルギー経路をおよそ示すものである。C_{2v}(θ = 90 degree)配置では井戸までMEPを辿り、C_{∞v}(θ = 0 degree)配置では生成系(r = ∞)までMEPを辿った。Fig. 2.8よりC_{2v}配置のMEP上には始原系側にポテンシャルエネルギーの障壁がみられる。各配置でのMEP上のポテンシャルエネルギーの障壁の位置は鞍点(saddle point)と呼ばれる。この鞍点での障壁のエネルギーと分子の原子間距離をTable 2.5に示した。鞍点での原子間距離には大差がなくsurface 1の障壁が一番大きいことが分かる。Fig. 2.9に示されているようにC_{∞v}配置のMEP上にもエネルギー障壁がみられる。この配置ではsurface SDの障壁が一番大きい。また、surface 1とsurface 2では-38 kcal mol⁻¹程度のポテンシャル最小値がみられる。これは、フィティングによる人工的なものである⁴。Table 2.5にはθ = 45 degreeのエネルギー障壁の値も記した。surface 1はθが大きくなると障壁が大きくなる。一方surface 2とsurface SDはθが大きくなると障壁が小さくなっている。surface 2とsurface SDをくらべるとsurface SDの方が大きな減少をしている。このエネルギー障壁のθ依存の様子をFig. 2.10, 2.11及び2.12に示した。この図はpolar contour mapと呼ばれているものである。このpolar contour mapはHH原子間距離を1.4 bohrにし、H₂分子の重心をxy座

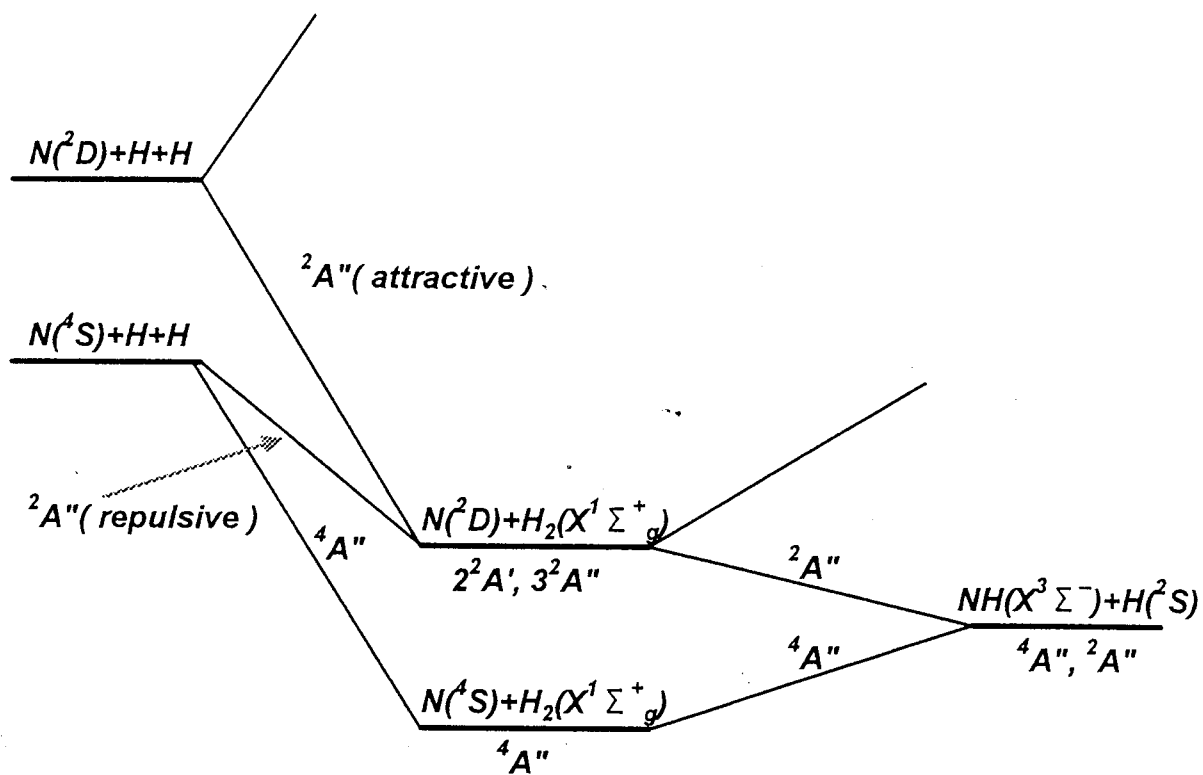
⁴Schatzらの論文[166]でsurface 1と2の発熱量を36.1 kcal/molとしている。しかし、これは誤りである。surface 1と2はC_{∞v}配置でも浅い井戸が見られ、Schatzらは発熱量を求める時にたぶん「C_{∞v}配置でのポテンシャルの最小値」として求めたのであろう(彼らがどんなプログラムで求めたかは不明)。発熱量を求める時はR_{NH} = ∞, R_{HH} = ∞としてR_{NH}を変数としてポテンシャルの最小値を求める。そうすると、発熱量は26.8 kcal/molになる。

標平面の原点に置いて H_2 分子を x 軸上において固定したときの xy 座標平面上の $N(^2D)$ 原子の位置によって決まるポテンシャルエネルギー等高線図である⁵。HH 原子間距離は Table 2.5 にも示すように H_2 分子の平衡核間距離であるため、反応が始まる時のポテンシャルエネルギー曲面の様子を近似的に表している⁶。surface 1 の場合 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸と垂直の方向にあるときにこの障壁が最も高く、 $N(^2D)$ 原子が x 軸上にあるときに最も障壁が小さいので、 $C_{\infty v}$ 配置で反応が始まって、その後 C_{2v} 配置の井戸で安定な $NH_2(X^2B_1)$ ラジカルを形成して反応が進行しやすいことが分かる。一方、surface 2 と surface SD では $N(^2D)$ 原子が x 軸上にあるときに最も障壁が大きく、 H_2 分子軸と垂直の方向にあるときにこの障壁が最も低いので C_{2v} 配置で反応が始まって、その後 $C_{\infty v}$ 配置の井戸で安定な $NH_2(X^2B_1)$ ラジカルを形成して反応が進行しやすいことが分かる。surface SD の方が surface 2 より $C_{\infty v}$ 配置のエネルギー障壁が高いのでこの傾向が強い。surface 2 は surface SD にくらべて障壁が平坦なので比較的どの方向からでも反応が始まりやすい。これを明示するために、いくつかの bearing 角 θ について H_2 分子間距離と $N(^2D)$ 原子と H_2 分子の重心までの距離を最適化して計算した鞍点での障壁のポテンシャルエネルギーを Fig. 2.13 に示す。

⁵ HH 分子の重心 (xy 座標の原点) と $N(^2D)$ 原子を結ぶ距離を R とすると $x = R \cos \theta$ および $y = R \sin \theta$ である。

⁶ 実際には H_2 分子はゼロ点振動をしているので原子間距離は一定値ではない。

2.3 第二章の図と表

Correlation diagram (C_s geometry)Figure 2.1: $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応の correlation diagram

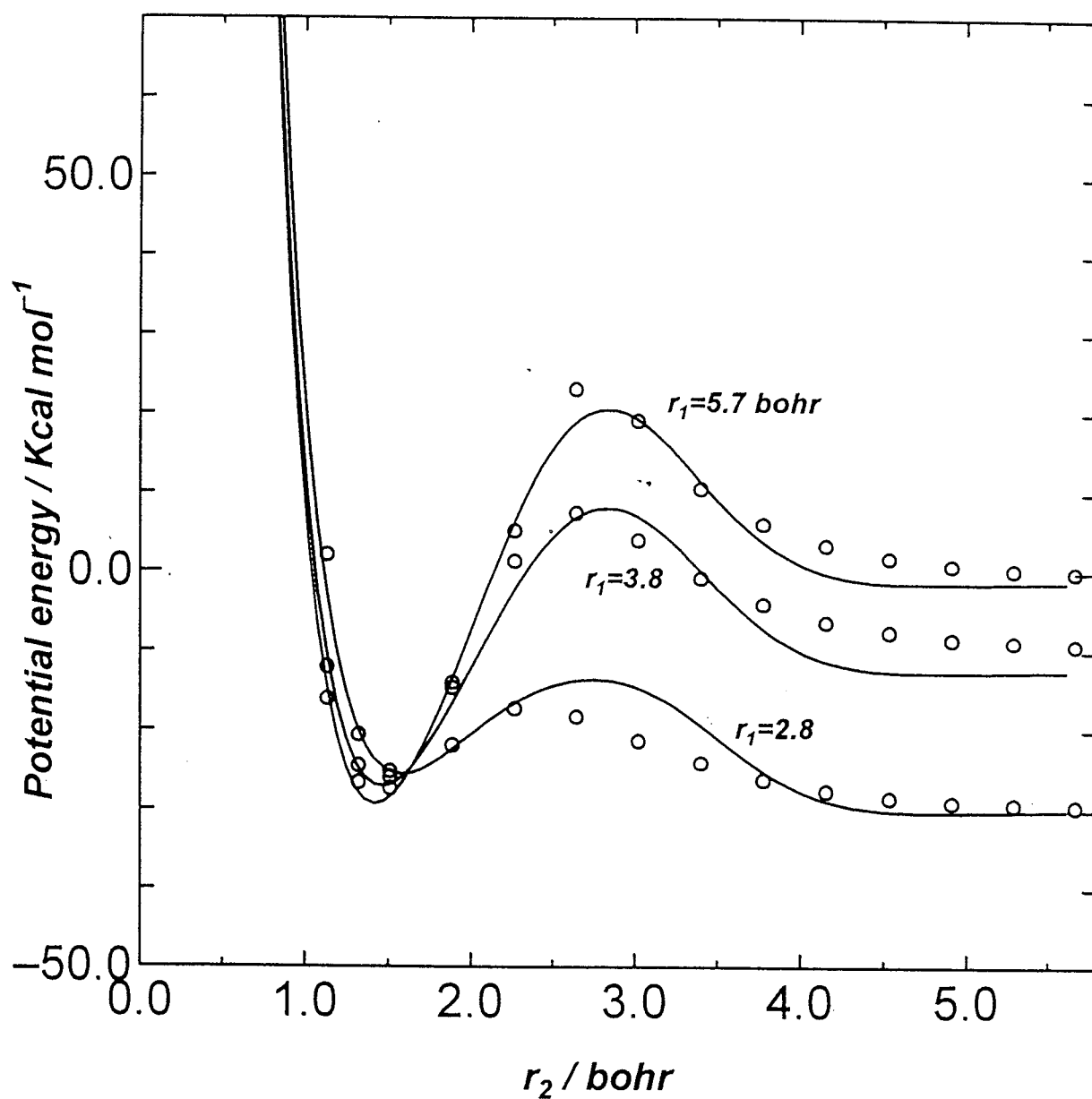


Figure 2.2: $C_{\infty v}$ 配置においていくつかの NH 原子間距離 r_1 に対しての HH のポテンシャルエネルギー曲線

r_2 は HH 原子間距離。○ は *ab initio* 法により計算されたポテンシャルエネルギーを示し、曲線はフィティングされたポテンシャルエネルギーを示す。

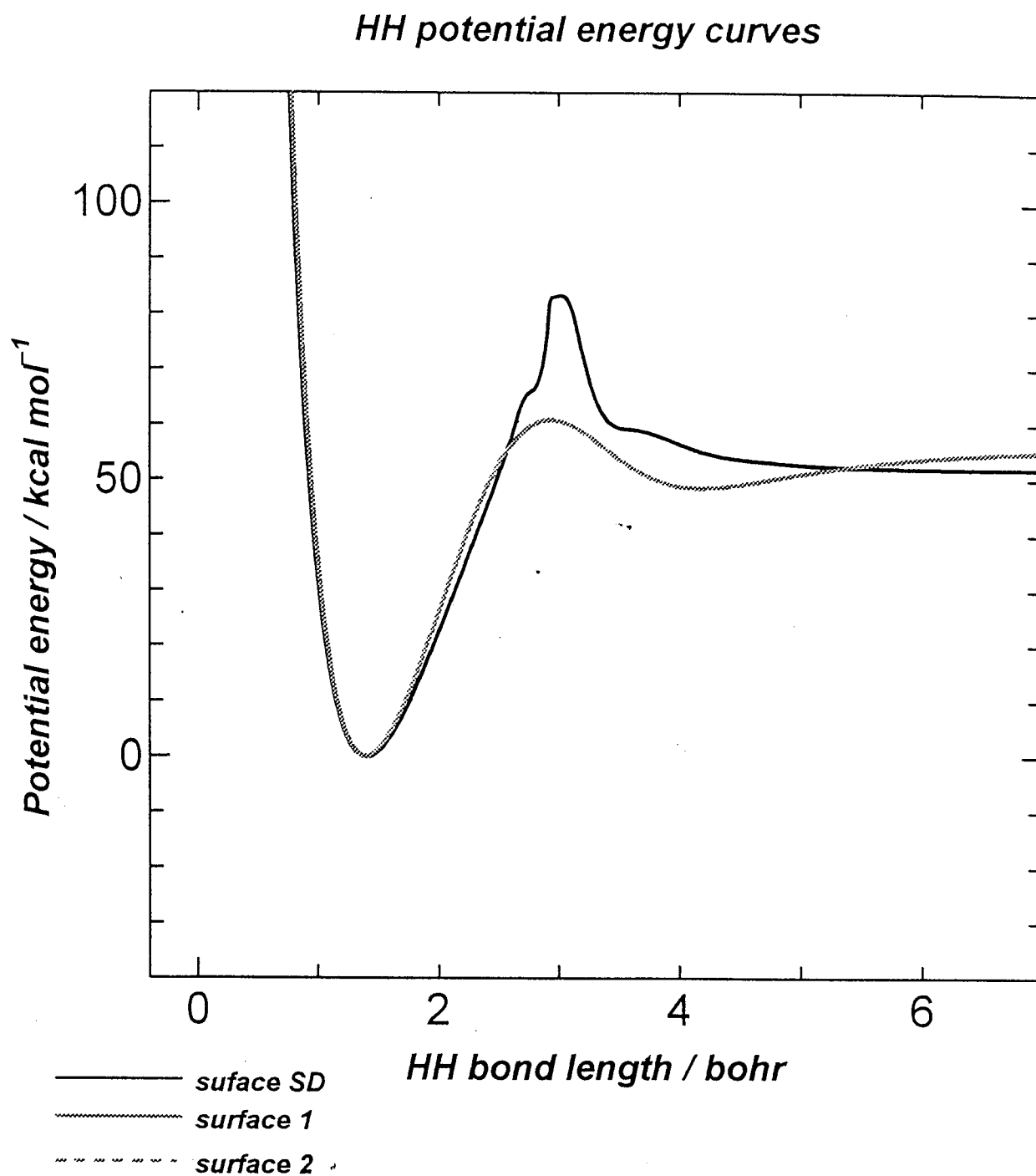


Figure 2.3: surface 1,2 及びSD のHH ポテンシャルエネルギー曲線

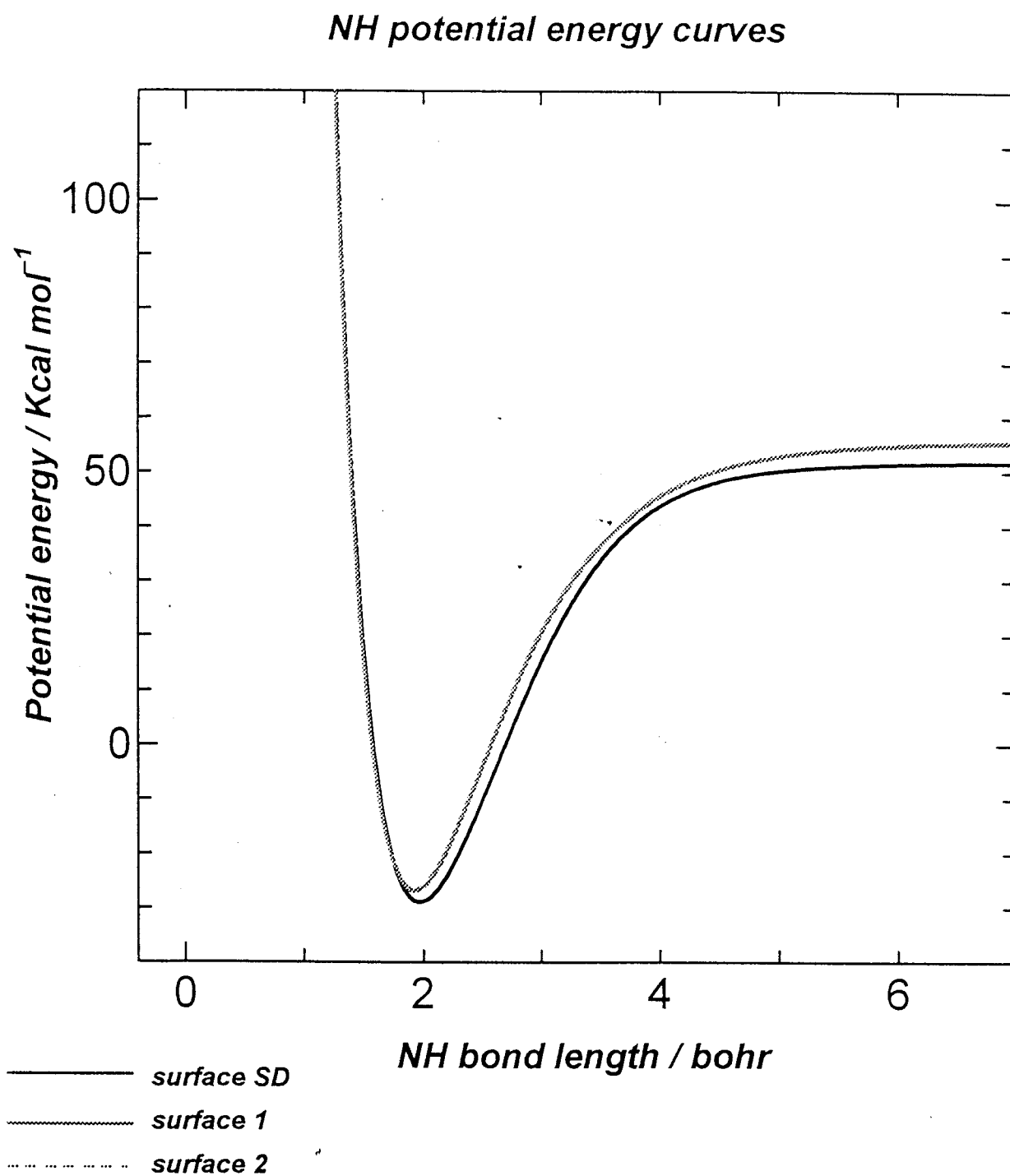
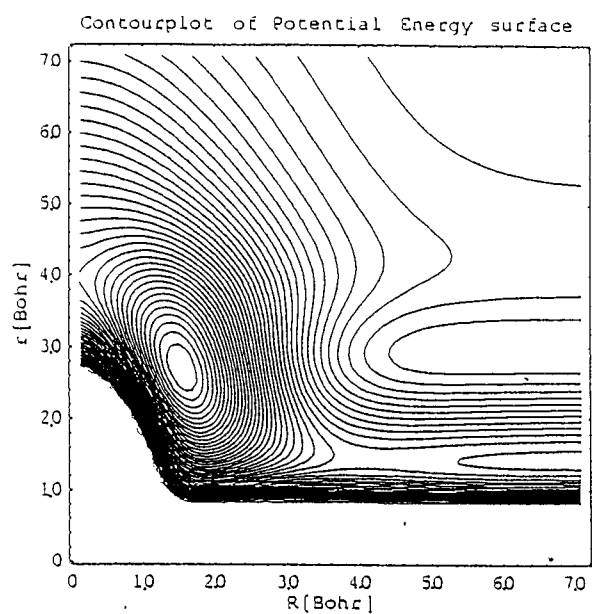
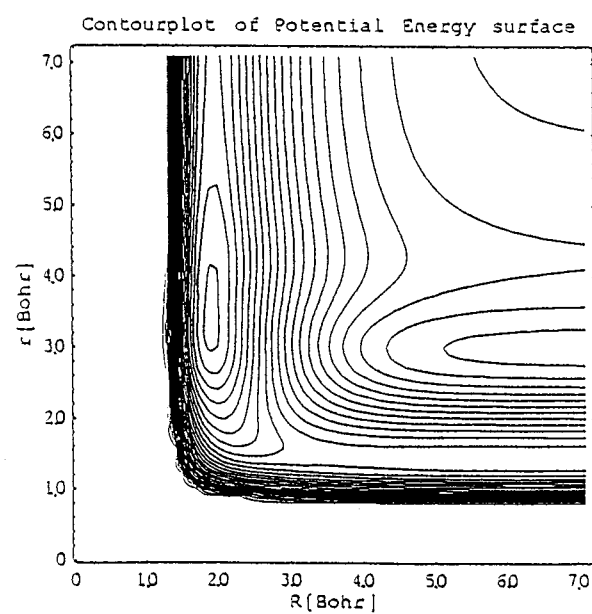
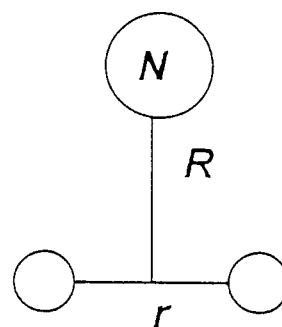


Figure 2.4: surface 1,2 及びSD のNH ポテンシャルエネルギー曲線



(a)



(b)

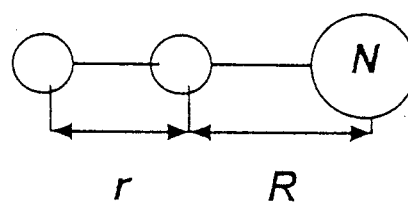


Figure 2.5: surface 1 のポテンシャルエネルギー等高線図
エネルギー間隔は 5kcal mol^{-1} 。(a) C_{2v} 配置 (b) $C_{\infty v}$ 配置。

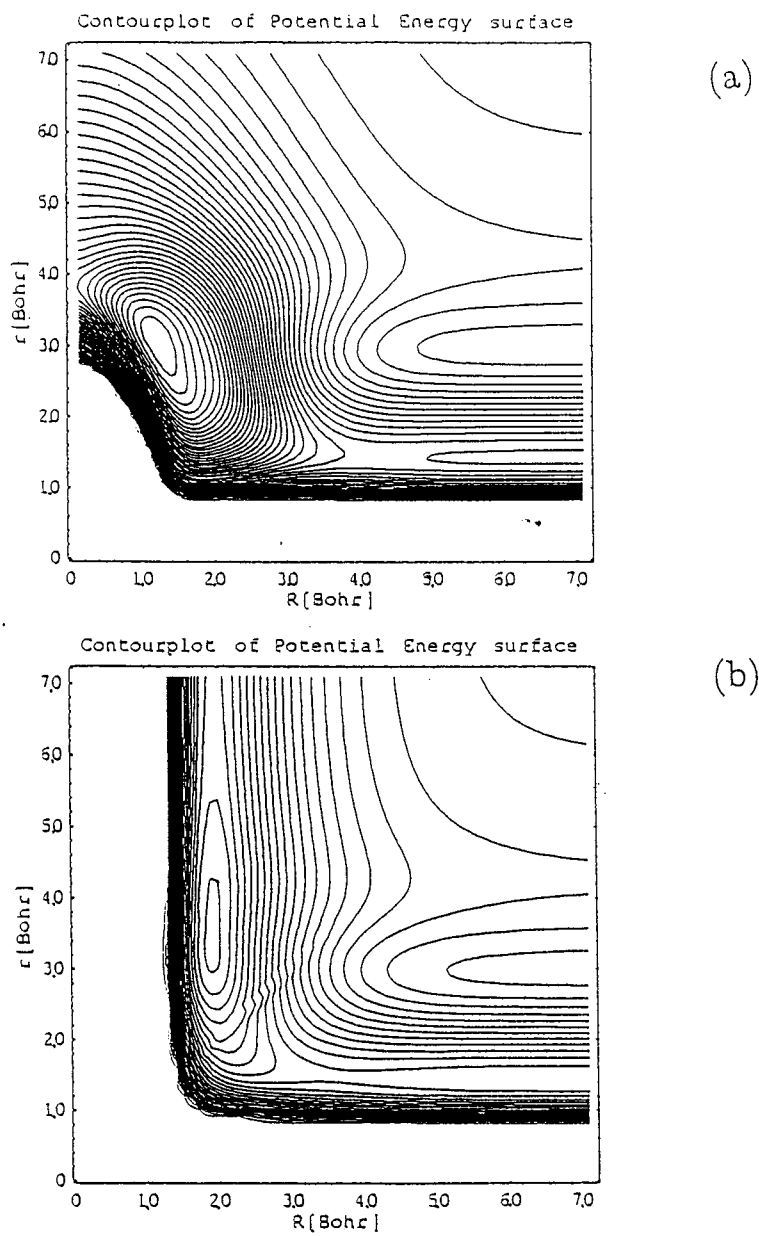


Figure 2.6: surface 2 のポテンシャルエネルギー等高線図
エネルギー間隔は 5kcal mol^{-1} 。(a) C_{2v} 配置 (b) $C_{\infty v}$ 配置

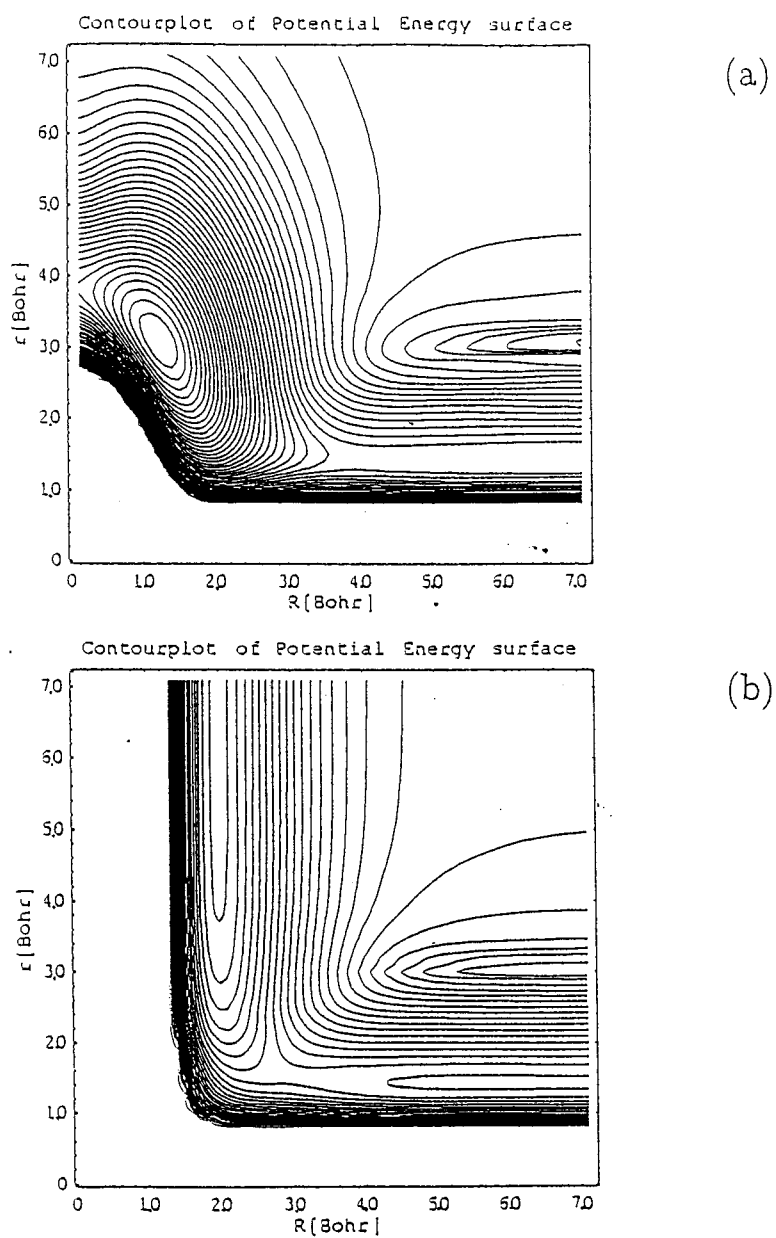


Figure 2.7: surface SD のポテンシャルエネルギー等高線図
エネルギー間隔は 5kcal mol^{-1} 。(a) C_{2v} 配置 (b) $C_{\infty v}$ 配置

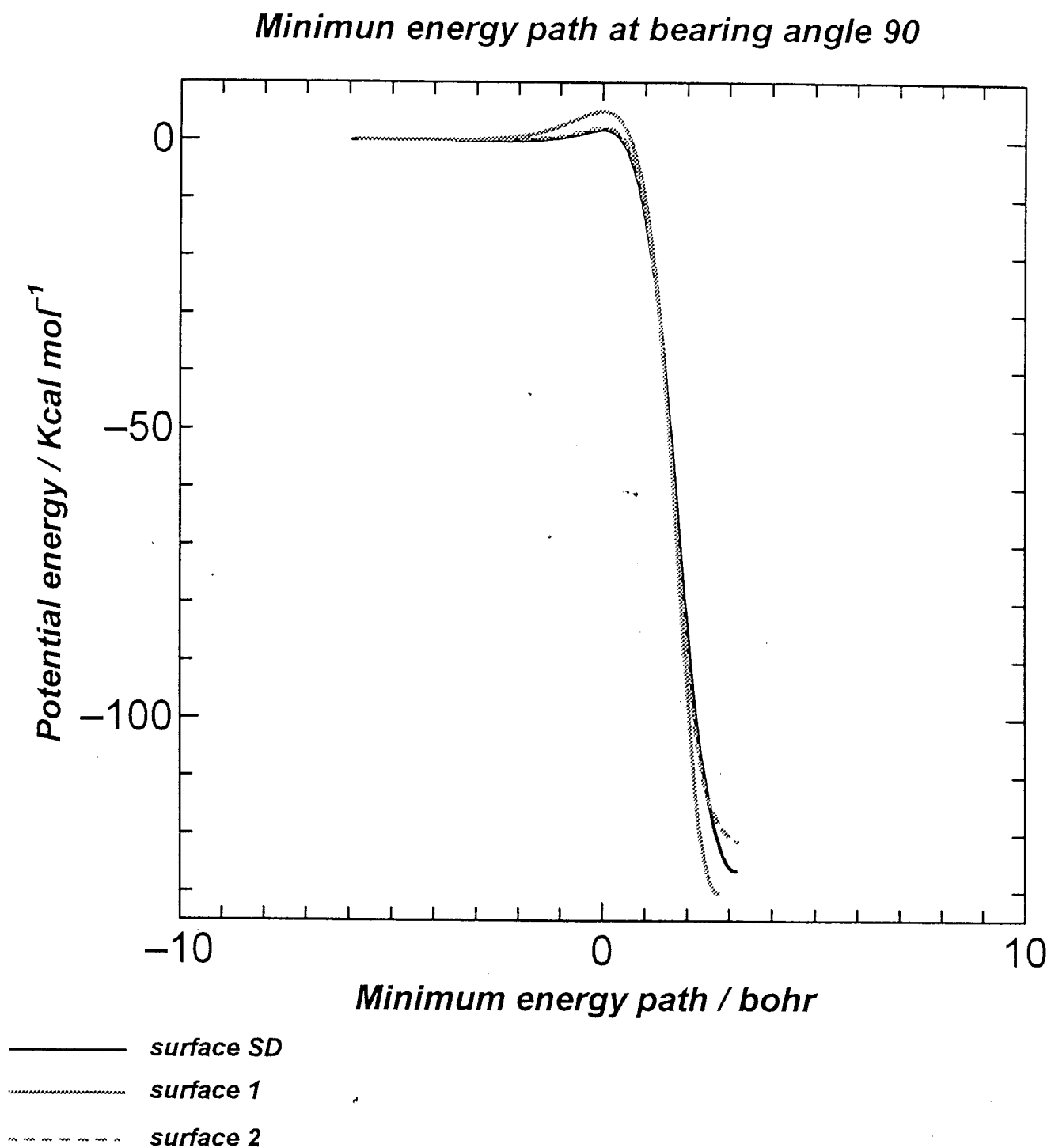


Figure 2.8: surface 1,2 及びSD の bearing 角 90 degree の minimum energy path
bearing 角については本文を参照。

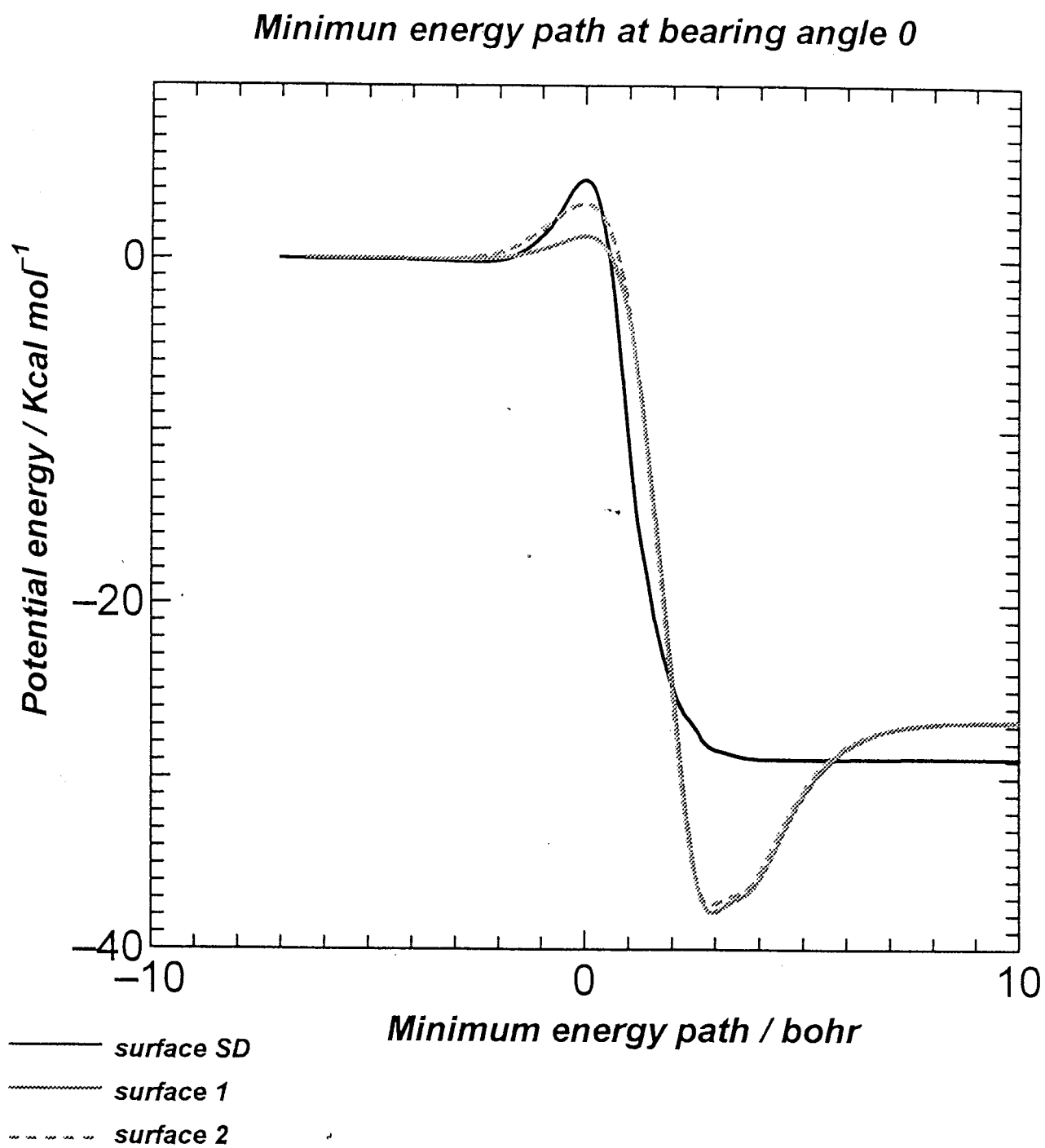


Figure 2.9: surface 1,2 及び SD の bearing 角 0 degree の minimum energy path
bearing 角については本文を参照。

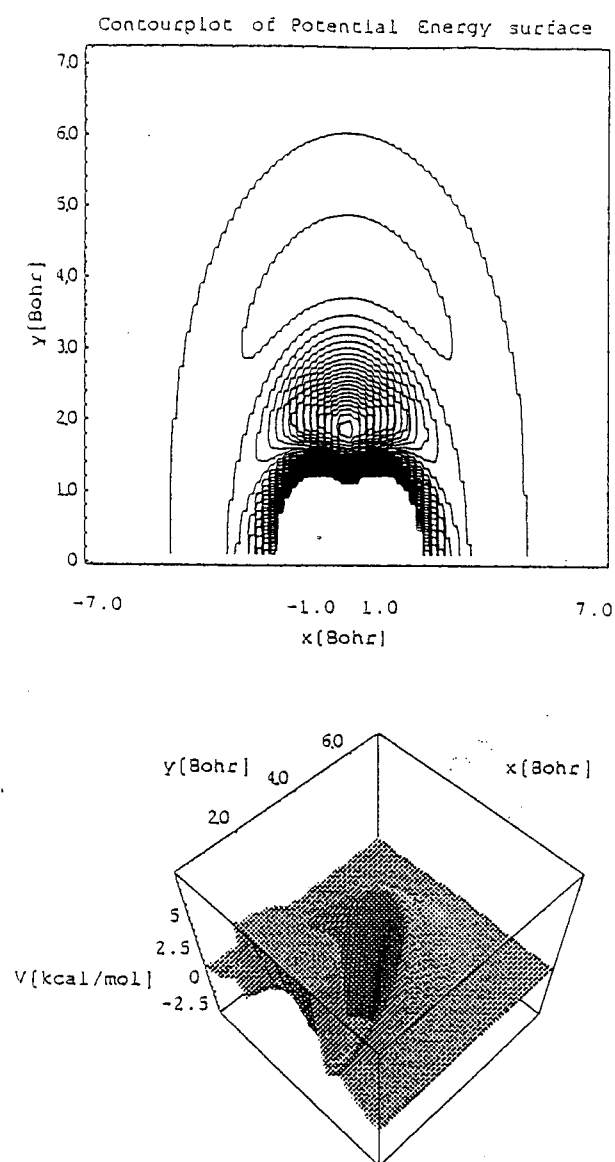


Figure 2.10: surface 1 の polar contour map エネルギー間隔は $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

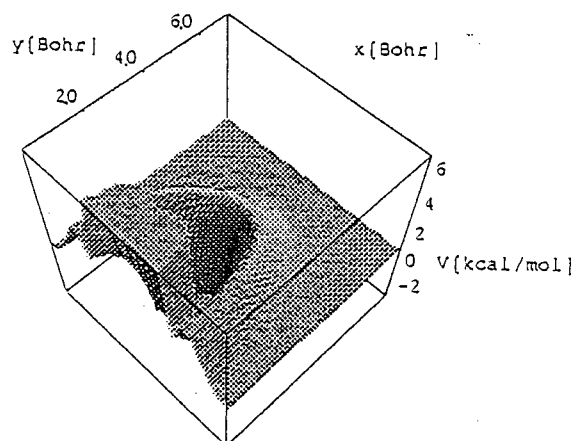
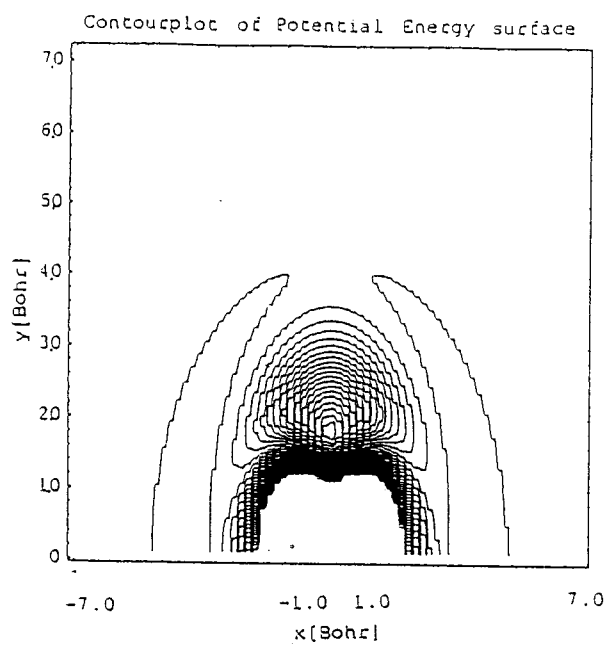


Figure 2.11: surface 2 の polar contour map エネルギー間隔は $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

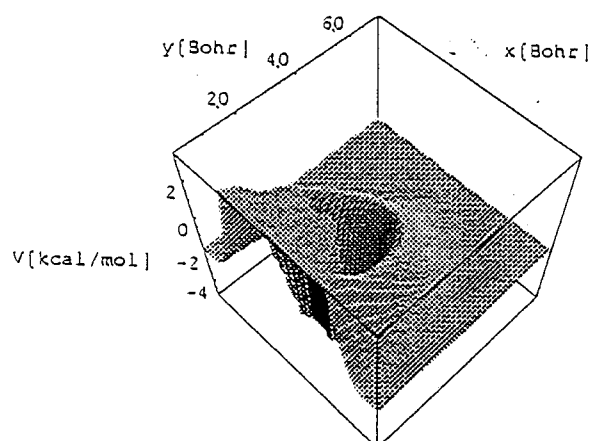
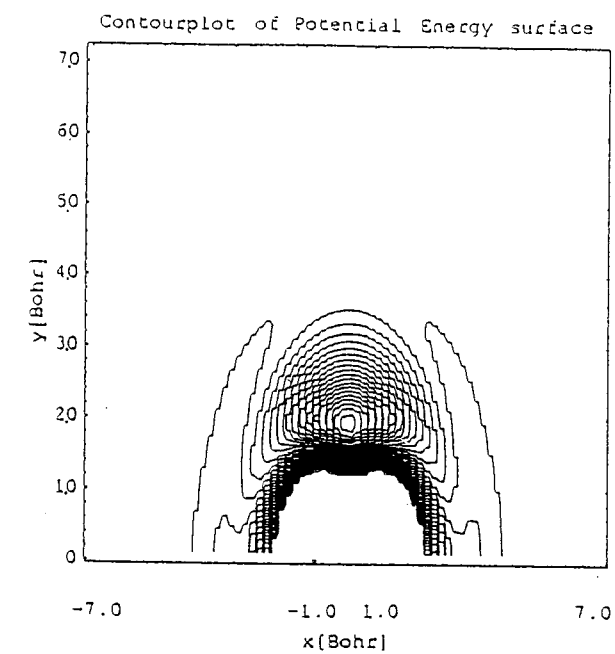


Figure 2.12: surface SD の polar contour map エネルギー間隔は $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

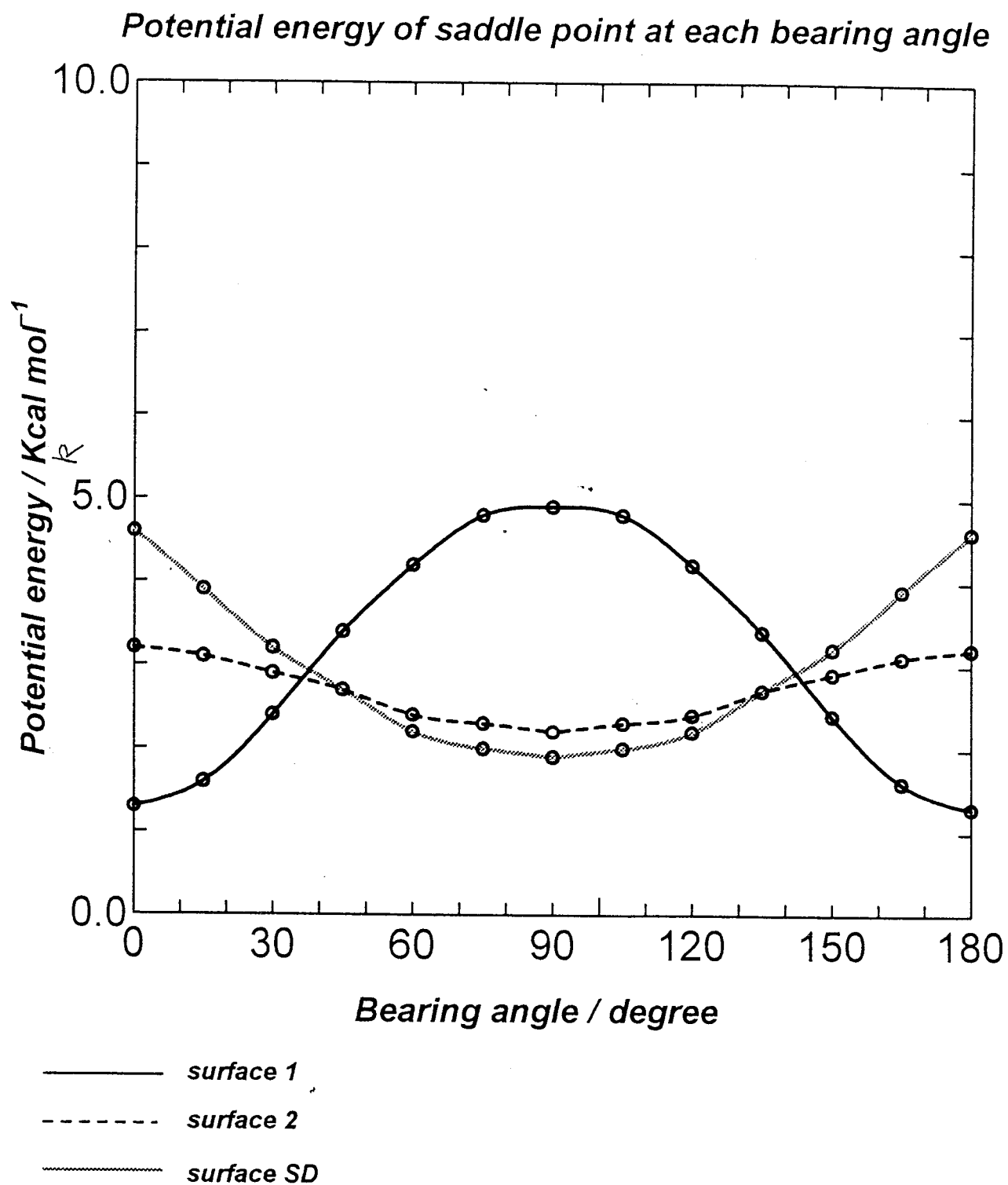


Figure 2.13: 各曲面について鞍点のポテンシャルエネルギーの bearing 角依存

Table 2.1: (2.2) 式と (2.3) 式のフィティングパラメーター

De	α	Re	-	-	-
65.14635	1.291936	1.992609	-	-	-
Dey	β	Rey	Deg	βg	Reg
34.07846	1.513116	1.491112	30.74713	1.232781	5.070636

De , Dey and Deg are in kcal mol^{-1} . α and β are in bohr^{-1} . Re and Rey are in bohr . βg is in bohr^{-2} . Reg is in bohr^2 .

Table 2.2: (2.4) 式と (2.8) 式のフィティングパラメーター c_i および a_i

i	c_i	a_i
0	1.717159	40.58465
1	2.960261	29.45567
2	0.2274992	0.2809855
3	3.324689	0.08532128
4	54.59484	0.2135070
5		0.2642537

All distances are in bohr and all coefficients have units so that the energy is given in kcal mol⁻¹.

Table 2.3: (2.5) 式と (2.6) のフィティングパラメーター b_i

i	b_i	$P_i(r_1, r_2, r_3)$
0	-297.1422	1
1	24.76963	$r_1 + r_3$
2	-42.62213	r_2
3	46.13133	$r_1^2 + r_3^2$
4	5.792548	r_2^2
5	92.02471	$r_2(r_1 + r_3)$
6	7.061019	$r_1 r_3$
7	-5.839486	$r_1^3 + r_3^3$
8	-20.68323	r_2^3
9	8.442345	$r_1 r_2^2 + r_1^2 r_3$
10	-1.547136	$r_2^2(r_1 + r_3)$
11	-0.3530044	$r_2(r_1^2 + r_3^2)$
12	2.501043	$r_1 r_2 r_3$
13	1.207185	$r_1^4 + r_3^4$
14	-12.21248	r_2^4
15	-1.609762	$r_1^3 r_3 + r_1 r_3^3$
16	2.277401	$r_1^2 r_3^2$
17	-15.05975	$r_2(r_1^3 + r_3^3)$
18	-12.69959	$r_2^2(r_1^2 + r_3^2)$
19	14.20384	$r_2^3(r_1 + r_3)$
20	1.793712	$r_1 r_2^2 r_3$
21	-14.63012	$r_2(r_1^2 r_3 + r_1 r_3^2)$
22	2.457876	$r_1^5 + r_3^5$
23	1.007347	$r_1^4 r_3 + r_1 r_3^4$
24	-5.447581	$r_1^3 r_3^2 + r_1^2 r_3^3$
25	0.04454251	$r_2(r_1^4 + r_3^4)$
26	10.35690	$r_2(r_1^3 r_3 + r_1 r_3^3)$
27	2.001285	$r_1^2 r_2 r_3^2$
28	0.9839320	$r_2^2(r_1^3 + r_3^3)$
29	-7.419277	$r_2^2(r_1^2 r_3 + r_1 r_3^2)$
30	0.6428472	$r_2^3(r_1^2 + r_3^2)$
31	2.985605	$r_1 r_2^3 r_3$
32	-2.345955	$r_2^4(r_1 + r_3)$
33	4.791267	r_2^5
34	-0.4436203	$r_1^6 + r_3^6$
35	0.1835578	$r_1^5 r_3 + r_1 r_3^5$
36	0.5252577	$r_1^4 r_3^2 + r_1^2 r_3^4$
37	1.156024	
38	1.327792	
39	1.260671	
40	2.327094	

All distances are in bohr and all coefficients have units so that the energy is given in kcal mol⁻¹.

Table 2.4: (2.10) 式のパラメーター

$(R_{HH})_0 / \text{bohr}$	$(R_{N-CM})_0 / \text{bohr}$	a / bohr^{-2}	b / bohr^{-2}
1.511781	4.157399	0.4200425	0.4200425
$d_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	$d_2 / \text{kcal mol}^{-1}$	$d_3 / \text{kcal mol}^{-1}$	$V_c / \text{kcal mol}^{-1}$
4.649968	3.480608	1.164582	1.899882

Table 2.5: surface 1、2 及びSD に対するポテンシャルの特徴を表わす数値表

	surface 1	surface 2	surface SD	exp ^a
entrance(H ₂)				
re / bohr	1.40	1.40	1.40	1.40
energy / kcal mol ⁻¹	0	0	0	0
exit(NH)				
re / bohr	1.93	1.93	1.97	1.97
energy / kcal mol ⁻¹	-26.8	-26.8	-28.9	-27.7
C _{2v} minimum				
R _{NH} = R _{NH'} / bohr	2.02	1.93	1.95	1.93
R _{HH} / bohr	2.65	3.00	3.02	3.04
R(N-CM) / bohr	1.51	1.21	1.21	1.19
HNH angle / deg	83.2	102.4	102.7	103.9
energy / kcal mol ⁻¹	-130.2	-121.3	-126.4	-124.4
barrier				
$\theta = 0(C_{\infty v})$				
R _{NH} / bohr	3.64	3.59	2.95	—
R _{HH} / bohr	1.46	1.46	1.48	—
energy / kcal mol ⁻¹	1.32	3.18	4.61	—
$\theta = 45$				
R _{NH} / bohr	3.67	3.67	3.40	—
R _{HH} / bohr	1.44	1.44	1.43	—
energy / kcal mol ⁻¹	3.39	2.68	2.71	—
$\theta = 90(C_{2v})$				
R _{NH} / bohr	4.18	4.18	4.12	—
R _{HH} / bohr	1.42	1.42	1.41	—
R(N-CM) / bohr	4.12	4.12	4.05	—
energy / kcal mol ⁻¹	4.94	2.20	1.93	—

The energy normalized with respect to the reagent. ^a experimental results

3

準古典軌道計算

3.1 計算手法

本研究で使用された準古典軌道 (quasiclassical trajectory: QCT) 計算は Truhlar と Muckerman の方法に従っている [174]。この節でその概略を示す。

3.1.1 古典軌道計算

A 原子が BC 分子 (B と C はそれぞれ原子を表す) に近づき、AB 分子 (または AC 分子) と C 原子 (または B) になって離れていく反応系 $A + BC \rightarrow AB(AC) + C(B)$ を考える。これら 3 原子の、空間における運動は古典的なハミルトン方程式に従うと仮定する。三原子の直交座標を $A(x_1, x_2, x_3)$ 、 $B(x_4, x_5, x_6)$ および $C(x_7, x_8, x_9)$ と示し、またそれらに共役な運動量を p_j ($j = 1, \dots, 9$) とすると、ハミルトニアン (Hamiltonian) は

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2m_A} p_i^2 + \frac{1}{2m_B} p_{i+3}^2 + \frac{1}{2m_C} p_{i+6}^2 \right) + V(R_1, R_2, R_3) \quad (3.1)$$

と表される。ここで m_A, m_B 及び m_C はそれぞれ A, B 及び C 原子の質量である。3 原子の間に働くポテンシャルエネルギー $V(R_1, R_2, R_3)$ は 3 原子間の距離 R_1, R_2 および R_3 に依存する。ここで、 R_1, R_2 及び R_3 は以下の式で表される。

$$R_1 \equiv R_{AB} = \left[\sum_{i=1}^3 (x_i - x_{i+3})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

$$R_2 \equiv R_{BC} = \left[\sum_{i=1}^3 (x_{i+3} - x_{i+6})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

及び

$$R_3 \equiv R_{AC} = \left[\sum_{i=1}^3 (x_i - x_{i+6})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

反応が始まる前のA原子とBC分子の座標と運動量を初期条件として与えて、微少時間 δt 後のA、BおよびC原子の座標 x_j と運動量 p_j をハミルトン方程式を解いて求める。ここで、 j は1、…、9である。

$$\dot{x}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad (3.5)$$

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial x_j} \quad (3.6)$$

逐次的にA、BおよびC原子の座標と運動量を数値的に求めれば、 x_j と p_j の時間発展が計算できる。これはトラジェクトリー(trajectory)と呼ばれている。多数の初期条件のもとでそれぞれのトラジェクトリーを求めると、あるものはAB+Cとして離れてゆき(反応性トラジェクトリー)、あるものはA+BCとしてもとに戻ってくる(非反応性トラジェクトリー)。反応性トラジェクトリーの数 N_r と計算された全トラジェクトリー数 N の比は、 N の数が多くなれば反応確率 P_r に近づく。

$$P_r = \lim_{n \rightarrow \infty} N_r/N \quad (3.7)$$

3.1.2 準古典軌道計算

3.1.1節の直交座標系を用いて古典軌道計算を行うことは可能であるが、BCまたはAB分子の振動や回転の状態が明示されていない。そこで分子の状態を振動状態と回転状態に区別する必要がある。初期状態のBC分子と終状態のAB(AC)分子の振動と回転状態のみを「量子化」して区別するという意味で“準”古典軌道計算という言葉が使われる。初期のBC分子の振動 v および回転 j の量子化はBC分子の振動回転エネルギーがエネルギー固有値に従うこと

で達成されるが、終状態のAB(AC)分子の振動 v' および回転 j' は量子化されていないため、それらを量子化する必要がある。生成分子の「連続」な振動状態 v'_c と回転状態 j'_c は以下の式で量子化される。

$$v' = [v'_c + 0.5] \quad (3.8)$$

及び

$$j' = [j'_c + 0.5] \quad (3.9)$$

ここで記号 $[]$ はガウスの記号であり、 $[x]$ は $x+1$ を超えない最大の整数と定義される。

A+BC 反応の内部状態を明示するためには、BC 分子の重心から A 原子の位置を規定した内部座標 (internal coordinates) 系を使用した方が直交座標系を用いるより便利である。内部座標系は次のように定義される。

$$q_i = x_{i+6} - x_{i+3} \quad (3.10)$$

$$Q_i = x_i - \frac{1}{m_B + m_C} [m_B x_{i+3} + m_C x_{i+6}] \quad (3.11)$$

及び

$$S_i = \frac{1}{M} [m_A x_i + m_B x_{i+3} + m_C x_{i+6}] \quad (i = 1, 2 \text{ 及び } 3) \quad (3.12)$$

ここで $M \equiv m_A + m_B + m_C$ である。これら 3 つの方程式の座標 q_i 、 Q_i および S_i はそれぞれ内部 (internal)、相対 (relative) 及び重心 (center of mass) 座標と呼ばれる。内部座標 q_i は BC 分子の振動および回転を表し、相対座標 Q_i は BC 分子の重心にたいする A 原子の相対並進運動を表す。重心座標 S_i は 3 原子の重心であり反応に直接関与しないので除くことができる。

この座標系でのハミルトニアンは次のように表すことができる。

$$H = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{1}{2\mu_{BC}} p_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} P_i^2 \right) + V(R_1, R_2, R_3) \quad (3.13)$$

ここで p_i および P_i はそれぞれ q_i および Q_i に共役な運動量である。換算質量 μ_{BC} 及び $\mu_{A,BC}$ はそれぞれ

$$\mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (3.14)$$

及び

$$\mu_{A,BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{M} \text{ である。} \quad (3.15)$$

この座標系で R_1, R_2 及び R_3 は

$$R_1 = \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} q_i + Q_i \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

$$R_2 = \left[\sum_{i=1}^3 q_i^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

及び

$$R_3 = \left[\sum_{i=1}^3 \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} q_i - Q_i \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

と表される。3原子の重心の座標はハミルトニアンから削除しているので、以下の12のハミルトン方程式 (Hamilton's equations) が成り立つ ($i=1,2$ 及び 3)。

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3.19)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad (3.20)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.21)$$

及び

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i} \quad (3.22)$$

上記のハミルトン方程式を積分してトラジェクトリーを得る前に、座標と運動量の初期値を与える必要がある。A原子が初期の振動回転状態 (v, j) のBC分子に、初期相対並進エネ

ルギー (衝突エネルギー) E_t で衝突する。このとき、BC 分子の重心からみた A 原子の初期の位置および衝突の軌道を示す衝突係数 (impact parameter) b が必要である。また、A 原子に対する BC 分子の向き、BC 分子の回転角運動量の方向、BC 分子の分子軸の長さ (分子軸の長さは振動の位相と初期の振動回転エネルギーによって決める) を表すパラメーターが必要である。衝突係数 b および BC 分子に対するパラメーターは、初期条件 (v, j) と E_t に対してランダムに変化させる。ハミルトン方程式はこれらの条件下で数値積分され、トラジェクトリーを得るのである。

トラジェクトリーの計算が終了したら、生成系の状態についての情報を得ることができる。そのためには生成系に対しての座標とその共役運動量を決める必要がある。 q'_i と p'_i はそれぞれ生成系の 2 原子分子の座標と共役運動量を示し、 Q'_i と P'_i が生成 2 原子分子に対する原子の座標と共役運動量を示すとする。生成物が AB+C になる場合、 q'_i 及び Q'_i ($i = 1, 2$ 及び 3) は

$$q'_i = -\frac{m_C}{m_B + m_C} q_i - Q_i \quad (3.23)$$

及び

$$Q'_i = -\frac{m_B M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} q_i + \frac{m_A}{m_A + m_B} Q_i \quad (3.24)$$

である。生成物が AC+B になる場合には、 q'_i 及び Q'_i ($i = 1, 2$ 及び 3) は

$$q'_i = +\frac{m_B}{m_B + m_C} q_i - Q_i \quad (3.25)$$

及び

$$Q'_i = \frac{m_C M}{(m_A + m_C)(m_B + m_C)} q_i + \frac{m_A}{m_A + m_C} Q_i \quad (3.26)$$

とである。

初期相対並進エネルギー E_t 、初期振動量子数 v 、初期回転量子数 j 及び衝突係数 (impact parameter) b に対する反応確率 $P_r(E_t, v, j, b)$ は

$$P_r(E_t, v, j, b) = \frac{N_r(E_t, v, j, b)}{N(E_t, v, j, b)} \quad (3.27)$$

と表される。ここで、 $N_r(E_t, v, j, b)$ と $N(E_t, v, j, b)$ はそれぞれ反応性トラジェクトリーと全トラジェクトリーの数である。反応断面積 $\sigma_r(E_t, v, j)$ は (3.27) 式を用いて

$$\sigma_r(E_t, v, j) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P_r(E_t, v, j, b) b db \quad (3.28)$$

と定義される。ここで b_{max} は最大衝突係数 (maximum impact parameter) と呼ばれる量で、反応が起こり得る最大の衝突係数を表している¹。(3.28) 式をそのまま積分する代わりに、Monte-Carlo 法による近似を用いて $\sigma_r(E_t, v, j)$ を簡便に計算することができる [174]。

$$\sigma_r(E_t, v, j) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r(E_t, v, j)}{N(E_t, v, j)} \quad (3.29)$$

温度 T の関数として反応速度定数 $k(T, v, j)$ を求めるには、(3.29) 式を E_t について Boltzmann 平均して以下の式が得られる。

$$k(T, v, j) \sim \frac{1}{g_e} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu_{A,BC}}} \pi b_{max}^2 \frac{N_r(v, j)}{N(v, j)} \quad (3.30)$$

ここで、 k_B は Boltzmann 定数を表し、 $\mu_{A,BC}$ は $A+BC$ 系の換算質量を表す。 g_e は電子縮重度である。初期振動量子数 v と初期回転量子数 j に対する Boltzmann 平均を考慮した反応速度定数 $k(T)$ は

$$k(T) = \sum_v \sum_j g \frac{(2j+1)}{Q_{int}} \exp\left(-\frac{E_{v,j}}{k_B T}\right) k(T, v, j) \quad (3.31)$$

と求められる。ここで、 g 、 Q_{int} 及び $E_{v,j}$ はそれぞれ回転統計因子 (rotational statistical factor)、内部エネルギーの分配関数 (internal partition function) および内部エネルギー (

¹ $b \geq b_{max}$ では反応が起こらないとする。したがって十分大きな b_{max} を設定しておくことが必要である。

internal energy) である。温度 T が室温程度である場合、 $v=0$ である確率がほぼ 1 であるので、 $k(T)$ は以下の式のように表される。

$$k(T) = \sum_j g \frac{(2j+1)}{Q_{rot}} \exp\left(-\frac{E_{0,j}}{k_B T}\right) k(T, 0, j). \quad (3.32)$$

ここで、 Q_{rot} は回転の分配関数 (rotational partition function) である。

散乱角度 θ_s は

$$\theta_s = \cos^{-1} \frac{v_{rel} v'_{rel}}{v_{rel} v'_{rel}} \quad (3.33)$$

として定義される。 v_{rel} は反応開始前の初期相対並進速度で、

$$v_{rel} = \frac{P}{\mu_{A,BC}} \quad (3.34)$$

である。また、 v'_{rel} は反応後の終期相対並進速度で、

$$v'_{rel} = \frac{P'}{\mu} \quad (3.35)$$

である。ここで μ は $AB+C$ 系で反応が終わる場合 $\mu_{C,AB}$ であり、 $AC+B$ 系で反応が終わる場合 $\mu_{B,AC}$ である。微分反応断面積 (differential reactive cross section) $I(\theta_s, E_t, v, j)$ は

$$I(\theta_s, E_t, v, j) = \frac{d\sigma_r(E_t, v, j)}{d\Omega} \quad (3.36)$$

で定義される。ここで Ω は立体角で、 $d\Omega = 2\pi \sin \theta_s d\theta_s$ である。

実際の計算では A 原子は $N(^2D)$ 原子、BC 分子は $H_2(D_2$ または $HD)$ 分子である。温度平衡の条件下では $H_2(D_2$ または $HD)$ 分子の初期回転量子数 j 及び初期相対並進エネルギー E_t はその温度での Boltzmann 平衡に従っているとした。 $H_2(D_2$ または $HD)$ 分子の初期振動量子数 v は 0 とした。なぜなら、300K 以下の温度では $v > 0$ となる確率が 0 に近いからである。最大衝突係数 b_{max} の値は大きければ計算時間がかかり、小さければそれ以上の衝突係数で反応するトラジェクトリーを無視してしまうこととなる。計算に最適な値を試行錯誤した結果 $b_{max} = 4.3$ bohr とした。 $N(^2D)$ 原子と $H_2(D_2$ または $HD)$ 分子が 10bohr 離れたところか

らQCT計算を行った。そして、生成した原子と分子の距離が12bohr離れるときまで 1.2×10^{-16} secの時間刻みでハミルトン方程式を数値積分した。生成分子の回転分布を有意な精度で求めるために18万回のQCT計算が必要であった。

本節の方法で求めた反応速度定数と生成物の振動分布、回転分布および生成物の並進エネルギー分布と散乱角度分布について、以下の節で議論する。

3.2 反応速度定数

初期相対並進エネルギー E_t 、初期振動量子数 v 、初期回転量子数 j 及び衝突係数 b のもとで計算されたトラジェクトリーを元に、式 (3.27) で反応確率 $P_r(E_t, v, j, b)$ を求めて、それを式 (3.29) で反応断面積 $\sigma_r(E_t, v, j)$ に変換して式 (3.32) より反応速度定数を計算した。

反応速度定数を計算する場合、3.1.2節の式 (3.30) と (3.31) で表したように電子縮重度と回転統計因子を考慮する必要がある。 $N(^2D) + H_2$ は 2.1節の Fig. 2.1 に示したように、2枚の $^2A'$ 曲面と3枚の $^2A''$ の合計 $4 + 6 = 10$ 枚の曲面で記述される。そのうち反応に関与しているのは1枚の $^2A''$ 曲面であるので $2/10 = 1/5$ だけが反応に関与することになる。したがって、(3.30) 式の電子縮重度 g_e を 5 とした。回転統計因子 g は、 H_2 の場合、^{ortho} 奇数の回転量子数 j で $g = 3$ とし ^{para} 偶数の j で $g = 1$ とした。 D_2 の場合は、^{ortho} 奇数の j で $g = 3$ とし ^{para} 偶数の j で $g = 6$ とした。

surface 1 と surface 2 において室温付近のさまざまな温度で $N(^2D) + H_2$ と $N(^2D) + D_2$ の反応速度定数を計算し、速度定数 $k(T)$ を Arrhenius 式 $k(T) = A \exp(E_a/RT)$ に最小二乗フィットすることで前指数因子 (pre-exponential factor) A と活性化エネルギー (activation energy) E_a の値を求めた (T は絶対温度 R は気体定数)。これらの結果と Suzuki らによって測定された室温付近での反応速度定数の温度依存の実験値 [156] および Umemoto らによって測定された 295K での反応速度定数 [162] を Table 3.1 と 3.2 に示す。また、Fig. 3.1、3.2 と 3.3 に計算値と Suzuki らの実験値の Arrhenius plot を示す。surface SD の結果は Pederson らの論文の Fig 9 [166] から読み取った値を記したものである。surface 1 での計算値は実験値よりも少し大きい値になり、surface 2 での計算値は実験値を良く再現していた。一方、surface SD での計算値は実験値より小さい値になった。これらは主に活性化エネルギー E_a の違いによる。活性化エネルギーは反応が起こるために反応物に供給されなくてはならないエネルギーと考えることができ、一次近似ではポテンシャルエネルギー曲面上の鞍点での障壁のエネルギーに相当する量である。2.2節 (Fig. 2.13 参照) で議論したように、surface 1 では

エネルギーが $C_{\infty v}$ 配置 ($\theta = 0, 180$ degree) で最も小さく、surface 2 と surface SD では C_{2v} 配置 ($\theta = 90$ degree) で最も小さい。surface 2 と surface SD のこの値は 2.2 節の Table 2.5 に示したように $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほどしか変わらないにもかかわらず surface SD での反応速度定数が surface 2 より小さいのは、 $\theta = 0, 180$ degree でのエネルギーの高さの違いによっている。2.2 節 Fig. 2.13 に示されているように、surface SD のエネルギーほうが surface 2 より高いために、同じ並進エネルギーをもった反応性トラジェクトリーの障壁の通過量を比べた時に、surface SD での反応性トラジェクトリー量が少なくなり反応確率が低下するので反応速度定数は小さい値になるのである。N(^2D) + H_2 反応と N(^2D) + D_2 反応の反応速度定数の同位体効果は Table 3.1 と 3.2 に示すように主に前指数因子 A の違いによっている。前指数因子は反応性剛体球モデルでは衝突頻度因子と解釈される。衝突頻度因子は相対質量 μ の逆数の平方根に比例することが予想される。これによると、前指数因子の比は $A_{\text{N}(^2\text{D})+\text{H}_2} / A_{\text{N}(^2\text{D})+\text{D}_2} \sim \sqrt{\mu_{\text{N}(^2\text{D})+\text{D}_2} / \mu_{\text{N}(^2\text{D})+\text{H}_2}} = \sqrt{16/9} \sim 1.3$ となる。surface 1, 2, SD の計算値及び Suzuki らによる実験値より、この比を計算するとそれぞれ 1.94, 1.69, 1.62, 1.18 とほぼ近い値になった。したがって同位体効果は反応における衝突頻度によるものと考えられる。

3.3 振動分布

反応性トラジェクトリーの数 $N_r(E_t, v, j)$ を生成物の振動状態 v' と回転状態 j' に区別された数 $N_r^{v'j'}(E_t, v, j)$ にわけて求めれば、 v' と j' を区別した反応断面積 $\sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j)$ を求めることができる。ここで、 $N_r(E_t, v, j) = \sum_{v', j'} N_r^{v'j'}(E_t, v, j)$ である。振動分布および回転分布は、生成する分子の振動量子数 v' と回転量子数 j' を区別した反応断面積 $\sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j)$ を計算することによって求める。3.1.2節の式(3.29)中の $\sigma_r(E_t, v, j)$ は、 v' と j' を区別した反応断面積 $\sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j)$ と

$$\sigma_r(E_t, v, j) = \sum_{v', j'} \sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j) \quad (3.37)$$

の関係にある。振動分布 $P(v')$ は

$$P(v') = \frac{\sum_{j'} \sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j)}{\sigma_r(E_t, v, j)} \quad (3.38)$$

として求められる。

Fig. 3.4、3.5、3.6及び3.7と Table 3.3 に $N(^2D) + H_2$ と $N(^2D) + D_2$ の生成物 NH と ND の振動分布を示す。Fig. 3.4、3.5および3.6 には比較のため、実験によって求められた二種類の振動分布 (combined experimental result と off-diagonal experimental result) も示されている。1.3節に述べたように、combined experimental result とは LIF 法によって測定された振動の比 $NH(v'=1)/NH(v'=0)$ [159, 160] と赤外分光法により測定された $v' \geq 1$ の実験値 [155] を組み合わせた分布である。off-diagonal experimental result とは LIF 法の非対角成分を測定することによって得られた NH の $v' \geq 0$ の振動分布である [159, 160, 168]。surface 1 を用いた計算では $v'=0$ の分布が小さく、実験結果より NH の振動状態が励起しているものが多い。surface 2 と surface SD による計算結果では $v'=0$ の分布が surface 1 よりも多く振動状態が励起しているものが少ない。surface 2 は 2.1 節に示したように combined experimental result に合うように surface 1 の鞍点のポテンシャルエネルギーの bearing 角依存を改良した

曲面であるのでその実験結果を再現しているのは当然である。surface SD による NH 振動分布は off-diagonal experimental result を良く再現している。

Fig. 3.8と3.9及びTable 3.4に surface 1 と 2 の $N(^2D) + HD$ 反応で生成する NH ラジカルと ND ラジカルの振動分布と分岐比を示す。Table 1において、NH ラジカルと ND ラジカルの振動量子数 v' を全て考慮した分岐比 $(K_{ND}/K_{NH})_{allv'}$ は surface 1 と 2 の両曲面で 1 に近い値である。これはポテンシャル曲面に深い井戸を有する反応に特徴的なことである。いままで知られている代表的な $O(^1D) + HD$ 反応にも同じ現象が見られる [72]。またポテンシャルに井戸を有しない反応系として $F(^2P) + HD$ 反応が有名であるが、この反応では上記の値は 1 より小さい値になっている [18]。 $(K_{ND}/K_{NH})_{allv'}$ については有用な実験結果はないが、NH ラジカルと ND ラジカルの振動量子数 $v'=0$ の分岐比 $(K_{ND}/K_{NH})_{v'=0}$ が Umemoto らによって測定されていて、その値はおよそ 1.5 と見積もられている [161]。この値は surface 1 による計算値が 0.3 で、surface 2 による計算値が 1.0 であり、surface 2 での計算値の方が実験値に近い。また $N(^2D) + HD$ 反応系の生成物振動分岐比 (product vibrational branching ratio) $NH(v'=1)/NH(v'=0)$ 及び $ND(v'=1)/ND(v'=0)$ の実験値と計算値を Table 3.4 に示す。これらの実験値は両者ともおよそ 1 であり、surface 1 では両者の値に近い値が計算されたが、surface 2 では $ND(v'=1)/ND(v'=0)=2.0$ と約 2 倍の値が計算された。このことを考慮すると surface 1 で $(K_{ND}/K_{NH})_{v'=0}$ が 0.3 と小さい値になることが説明できる。surface 1 では Fig. 3.8 と 3.9 で示されているように ND の場合 $v'=0$ に少なく分布し、NH の場合 $v'=0$ に多く分布しているため $(K_{ND}/K_{NH})_{v'=0}$ が小さい値になっているものと考えられる。surface 2 では $v'=0$ と $v'=1$ でほぼ等確率で分布しているので $(K_{ND}/K_{NH})_{v'=0}$ の値も 1 に近くなるものと考えられる。

ポテンシャルエネルギー曲面に井戸がなく、原子が衝突する分子に共線的に近づいて反応が起こった場合²には生成分子の振動は励起することが知られている。原子が衝突する分子の分子軸に垂直に近づいて反応が起こった場合には生成分子の振動は励起せずに回転が励起

² 正確に言えばこのこととエネルギー障壁が反応物側にあることが必要。

すると予想されている。ポテンシャルエネルギー曲面に井戸がある場合は特定の振動モード励起した分布は緩和していくだろうと予想できる。このことを考察するために、QCT 計算において反応開始をポテンシャルエネルギーが -1kcal mol^{-1} になったときと定義し³、そのときの bearing 角を θ_c として、反応開始後に 3 原子分子が C_{2v} 配置になった回数を n_w と定義して、反応の起こる様子を調べた。 $\theta_c \leq 45\text{ degree}$ かつ $n_w > 0$ を case 1、 $\theta_c \leq 45\text{ degree}$ かつ $n_w = 0$ を case 2、 $\theta_c > 45\text{ degree}$ かつ $n_w > 0$ を case 3 とし、 $\theta_c > 45\text{ degree}$ かつ $n_w = 0$ を case 4 と分類する。case 1 は原子が分子軸に共線的に近づいて井戸に入る場合と考えられ、case 2 は共線的に近づいて井戸に入らない場合と考えられる。同様に case 3 は垂直に近づいて井戸に入る場合、case 4 は垂直に近づいて井戸に入らない場合と考えられる。Fig. 3.10 と 3.11 に surface 1 と surface 2 の各 case の割合を百分率で示した (図中の NH/HD という表記は $N(^2D)$ 原子が HD 分子と反応して NH ラジカルを生じることを意味する)。surface 1 では case 1 と 2 が反応のほとんどを占めている。つまり、原子が衝突する分子の分子軸に共線的に近づいて反応が起こるので生成物の振動が励起しやすいが、井戸を通る場合はその振動がある程度緩和されると予測される。なぜなら、特定の振動モードにあるエネルギーが井戸を通ることによって他のモードに分配されていくからである。surface 2 では case 1 と 3 が反応のほとんどを占める。つまり、原子が衝突する分子の分子軸に角度をもって近づくので振動は励起しにくいと予想される。井戸を通ると振動が緩和されるかどうか調べるために、振動量子数 v' とその振動量子数での平均の n_w を $\langle n_w \rangle$ としてその相関関係を Fig. 3.12 と 3.13 に示す。surface 1 では高い振動量子数 v' は小さい $\langle n_w \rangle$ で実現される。つまり、井戸を通らないと生成物の振動が励起していることが分かる。低い振動量子数 v' は大きい $\langle n_w \rangle$ で実現される。つまり、井戸を通して励起された振動が緩和していく様子がわかる。surface 2 では $\langle n_w \rangle$ は振動量子数によって変わらない。つまり、原子が分子軸に共線的には近づかないので生成物の振動が最初から励起されにくいということを意味している。surface SD の方が surface 2 より $v'=0$ への確率が大きく振動分布がより励起されていないのは、2.2

³ 始原系のエネルギーは 0kcal mol^{-1} 。

節 Fig. 2.13に示すようにsurface 2に比べて C_{2v} 配置と $C_{\infty v}$ 配置のエネルギー差がより大きくsurface 2よりもっと大きな角度 θ_c で反応が起こるからである。

ポテンシャルエネルギー曲面に井戸がなく、原子が衝突する分子に共線的に近づいて反応が起こった場合は引き抜き反応と呼ばれ、生成分子の振動は励起することが知られている。原子が衝突する分子の分子軸に垂直に近づいて反応が起こった場合には挿入反応と呼ばれ、生成分子の振動は励起しないと予想されている。挿入反応という言葉は多くの場合、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を経由していることを前提としている。1.2節に示したように、 $O(^1D) + H_2$ 反応によって生じるOHラジカルの振動分布は完全に緩和されていないことから、この両方の過程を経て反応が進行するのではないかといわれてきた。大筋はこのダイナミックスで振動分布の説明ができる。しかし、単純に引き抜き反応、挿入反応という言葉を使っただけでは、NHラジカルの振動分布を説明しづらい。なぜなら、本節で示されているように、振動分布はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁と井戸の影響により決まるからである。まず、原子が分子に共線的に近づくか挿入的に近づくかで振動分布が決まり、そしてその後に、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を経由するかどうかによってさらに分布が変わるからである。 $O(^1D) + H_2$ 反応の反応速度は $N(^2D) + H_2$ 反応に比べて2桁ほど速い。それゆえ、入り口障壁はほとんどないと推測される。 $O(^1D)$ 原子は H_2 分子に共線的にも挿入的にも近づく。つまり、この段階では、振動は励起する反応も励起しない反応もある割合で起こりえるということである。ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を経由して反応が進行すると、励起した振動は緩和されていくと考えられる。このダイナミックスは本研究のsurface 2でのダイナミックスと類似している。なぜなら、surface 2はsurface 1とsurface SDと比較して、もっとも C_{2v} 配置と $C_{\infty v}$ 配置の入り口障壁のエネルギー差が小さい反応があるので、surface 2では $N(^2D)$ 原子が共線的にも挿入的にも H_2 分子に近づけるからである。振動分布を論じる際には、原子が分子にどのように近づくかを知ること、つまり、ポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁の情報と、安定な3原子分子を形成するか、つまり、ポ

テンシャルエネルギー曲面に井戸が存在するかどうかを知る必要があるものと思われる。

3.4 回転分布

ある振動量子数 v' に対する回転分布 $P(j'|v')$ は

$$P(j'|v') = \frac{\sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j)}{\sum_{j'} \sigma_r^{v'j'}(E_t, v, j)} \quad (3.39)$$

として求めることができる。上式の $P(j'|v')$ は j' について和をとると 1 なる。実験ではすべての j' についての測定結果があるわけではなく、いくつかの j' では値が見積もられていない。したがって、実験結果はすべての j' で和を取ることはできず、分布を 1 に規格化することができない。よって、ある j' の回転分布の値を 1 として上式の $P(j'|v')$ と実験結果をスケールリングして比較をおこなった。スケールリングに使った j' の値は図に記してある。また、反応性トラジェクトリーを v' と j' にわけてそれぞれについて求めているため、 $N_r^{v'j'}(E_t, v, j)$ が小さく計算の統計誤差が大きくなっている。これを示すため各図では誤差棒をつけて統計誤差を表している。

この節では、 $N(^2D) + H_2(D_2 \text{ または } HD)$ 反応で生じる NH ラジカルと ND ラジカルの回転分布を実験結果の比較を試みる。 $N(^2D) + H_2$ 反応によって生じる NH ラジカル ($v'=0$) の回転分布は $NH(v'=0)/H_2$ 、 $N(^2D) + HD$ 反応によって生じる NH ラジカル ($v'=0$) の回転分布は $NH(v'=0)/HD$ などと略記した。Fig. 3.14, 3.15, 3.16 及び 3.17 に surface 1 を用いた計算で求められた回転分布と実験により得られた回転分布を示す。Fig. 3.18, 3.19, 3.20 及び 3.21 に surface 2 を用いて得られた回転分布と実験により得られた回転分布を示す。実験結果は Umemoto らが LIF 法を用いて測定した回転分布である [159][160][161]。Fig. 3.18, 3.19, 3.20 及び 3.21 に示されているように、surface 2 で計算された回転分布はすべての実験結果と一致している。Fig. 3.14, 3.15, 3.16 及び 3.17 に示したように、surface 1 を用いて計算された回転分布は surface 2 のそれよりも回転励起⁴していないが定性的には同じような分布である。3.3 節で述べたように、原子が衝突する分子に共線的に近づいて反応が起こった場合は生成分子の回転は励起しにくいと予想され、原子が衝突する分子の分子軸に垂直に近づいて反応

⁴回転励起という言葉は、生成分子の回転状態で大きい j' に多く分布しているという意味で使用している。

が起こった場合には生成分子の振動は励起せずに回転が励起すると予想されている。このことを調べるために、回転分布でも、回転量子数 j' とその回転量子数での平均の n_w を $\langle n_w \rangle$ の相関関係を Fig. 3.22 と 3.23 に示す。NH(ND) には大きな回転量子数までとるので一つ一つの回転量子数の反応性トラジェクトリー数は相対的に少ない。このトラジェクトリーに n_w の区別をつけるとその数はさらに少なくなるのでこれらの図では、回転量子数について隣接する3つの回転量子数について平均をとった。surface 1 では低い回転量子数 j' は小さい $\langle n_w \rangle$ で実現されている。つまり、井戸を通らないと回転が励起していないことが分かる。高い回転量子数 j' は大きい $\langle n_w \rangle$ で実現される。つまり、井戸を通ると生成物の回転が励起していくことが分かる。surface 2 では $\langle n_w \rangle$ は回転量子数によってあまり変わらない。つまり、原子が分子軸と角度を持って近づくので生成物の回転が最初からある程度励起されていることを意味しているからである。surface 1 では case 1 と 2 が反応のほとんどを占めているので、原子が衝突する分子の分子軸に共線的に近づいて反応が起こり、生成物の回転は励起しにくい、井戸を通る場合もあるために、回転分布が surface 2 の分布と同じような分布になると考えられる。surface SD を用いた計算での回転分布で実験結果と比較できるのは NH($v'=0$)/H₂ と NH($v'=1$)/H₂ であるので、Pederson らの論文の図 [166] から読み取り、それらを Fig. 3.24 に示した。2.2 節 Fig. 2.13 で示したように surface 2 も surface SD も N(²D) 原子が HH 分子軸に挿入する反応が主である。したがって surface SD からの回転分布も surface 2 と同じダイナミクスと予想されるが、surface SD からの回転分布は実験結果に比べて励起している。それゆえ、ポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁と井戸のほかに回転分布を決める要因があると予想される。

2.2 節で、bearing 角 0 degree のポテンシャルエネルギー曲面で MEP を辿った (Fig. 2.9 参照) が、これらの図は角度を固定して描かれていた。したがって、始原系 (N-HH) から bearing 角 0 degree で生成系に辿った MEP は、bearing 角 0 degree のまま生成物 (NH-H) になってしまう。この bearing 角をも最適化して、つまりいろいろな bearing 角でも最小のポテンシ

ルエネルギーを求めて、始原系から生成系に至る MEP を辿り、反応の解析を試みる。HNH 三原子系のポテンシャルエネルギーは二つの NH 結合の長さとその間の角度 HNH で決めることが出来る。二つの NH 結合の長さがある値に固定して角度 HNH を変化させて最小のポテンシャルエネルギーを決める。この操作を色々な NH 結合の長さに対して行えば最適化されたポテンシャルエネルギー等高線図が描ける。Fig. 3.25, 3.26 及び 3.27 にこのように最適化したポテンシャルエネルギー等高線図を示す。実際のトラジェクトリーは必ずしも MEP を通るものではないが、MEP を通る反応性トラジェクトリーが多いものと考えられる。この等高線図で最小エネルギー経路を調べれば反応の進行する様子をよりイメージしやすい。surface 1、surface 2 および surface SD での最小エネルギー経路における各結合距離の変化を Fig. 3.28、3.29 および 3.30 に示し、ポテンシャルエネルギーと角度 HNH の変化を Fig. 3.31、3.32 および 3.33 に示す。角度 HNH の変化をみると、surface 1 と 2 ではポテンシャルの出口で角度が小さいのに比べて surface SD では角度が大きくなっていく⁵。つまり surface 1 と 2 では H 原子が離れ NH ラジカルが生成するとき NH₂ ラジカルは NH-H と共線的になりやすい。そのため NH ラジカルは離れていく H 原子からトルクを受け難い。一方、surface SD では NH₂ ラジカルが三角形の形状になり、NH ラジカルは離れていく H 原子からトルクを受け易く、その結果 NH ラジカルは surface 1 と 2 で生成されるときよりも回転励起しやすいと考えることができる。

O(¹D) + H₂ 反応の場合、生成する OH ラジカルの回転は励起している。この回転状態の励起は挿入反応による結果と説明されている。挿入反応という言葉には、反応が井戸を経由して起こるということを含んでいることは 3.3 節に記した。この言葉をそのまま使えば、N(²D) + H₂ 反応も挿入反応であるが、NH ラジカルの回転分布は OH ラジカルの回転分布より励起していない。本節で surface SD と surface 2(surface 1) を用いた計算結果についての考察より、回転分布はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁、井戸および出口での分子

⁵ 角度は 0 degree から 180 degree で定義して計算した。-180 degree から 0 degree でも同じ図が描ける。したがって、surface SD では H 原子と NH ラジカルが離れていくときに 0 degree から 150 degree になるのは計算の都合であり、本来は 0 degree から -150 degree になっていくと解釈すべきである。

の形状によって決まることが分かった。この考察により、 $O(^1D) + H_2$ 反応の場合は、 $O(^1D)$ 原子が H_2 分子軸に挿入し、そののちポテンシャルエネルギー曲面の井戸を通して、 H 原子が OH ラジカルと角度をもって離れていくと予想される。

3.5 並進エネルギー分布と散乱角度分布

この節では、生成物の並進エネルギー分布と散乱角度分布を計算し、実験結果と比較することにより、反応ダイナミクスに及ぼすポテンシャルエネルギー曲面の影響について考察する。散乱角度分布は微分反応断面積を反応断面積で割ることで得られる。散乱角は散乱角は反応前のN原子の相対速度ベクトルと反応後のNDラジカルの相対速度ベクトルのなす角と定義される。また、微分反応断面積は3.1.2節の式(3.36)で計算することができる。1.3節で述べたように初期相対並進エネルギー(衝突エネルギー) $E_t = 5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ のときの $\text{N}(^2\text{D}) + \text{D}_2$ 反応の生成物の並進エネルギー分布と散乱角度分布がAlagiaらによって測定されている[165]。この測定結果と計算結果を比較する。実験値との比較を行う際には計算値を適当な値で適宜スケールリングする。Fig. 3.34にsurface 1とsurface 2で計算した $\text{N}(^2\text{D}) + \text{D}_2$ 反応の生成物の並進エネルギー分布とAlagiaらによって測定された分布[165]を比較した結果を示す。横軸は、反応によって放出されるエネルギーと初期相対並進エネルギー E_t を足したエネルギー E_{avail} で、生成物の並進エネルギー E'_t を割っている⁶。また、各々の分布の最大値が1.0になるように描かれている。surface 2の並進エネルギー分布は実験結果とよい一致をしている。

Fig. 3.35に散乱角度分布の実験値と各surfaceでの計算値を比較した結果を示す。この図は各々の分布の最大値が1.0になるように描かれている。surface 2及びSDの計算結果は実験値とよく一致しているが、surface 1は前方散乱が強く出ている。よく知られていることとして、ポテンシャルに井戸がある場合散乱角度分布は等方的になるはずである。またポテンシャルに井戸がない場合反応が共線的($\text{C}_{\infty v}$ 配置)に起こるのならば、散乱角度分布は後方散乱(後方散乱とは、角度が90度よりも大きいところに強く分布すること)になるはずである。また、衝突係数が大きいstripping⁷反応のような場合は前方散乱(前方散乱とは、角

⁶ $0 \leq E'_t \leq E_{\text{avail}}$ 。

⁷原子が大きい衝突係数で分子に近づいて起きる反応。衝突する原子が分子中の原子を"掠め取る"ようにして反応することを意味する。

度が90度より小さいところに強く分布すること)になるはずである。surface 1と2の両ポテンシャルエネルギー曲面とも C_{2v} 配置で深い井戸を有し、このことだけを考えれば散乱角度分布は等方的になるはずである。しかしながら、Fig. 3.35に示すようにsurface 1ではそうっていない。散乱角度分布を決める要因としては、 D_2 分子の初期回転角運動量量子数 j 、初期相対並進エネルギー E_t および衝突係数 b が関係していると考えられるので以下これらについて考察する。

D_2 分子の初期回転量子数 j が散乱分布に与える影響を調べるためにFig. 3.36と3.37を示す。この図はそれぞれsurface 1と2において並進エネルギー $E_t = 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ で $j=0, 1, 2$ 及び3について散乱角度分布を示している。surface 1及び2のいずれも、初期回転量子数の散乱角度分布への影響は小さいことがわかる。次に、初期相対並進エネルギーの影響について調べる。並進エネルギーの影響について調べるためには、surface 1と2がどのくらいのエネルギーで反応を始めるかをまず調べる必要がある。Fig. 3.38は反応断面積の初期相対並進エネルギー依存を示している。この図は300KのQCT計算の結果から特定の初期相対並進エネルギーに対するトラジェクトリーを取り出して作ったものである。したがって D_2 の初期回転角運動量は300KのBoltzmann分布になっている。surface 1はsurface 2よりも低エネルギーで反応が始まっている。このことは2.2節のFig.2.13に示したように、surface 2のほうがsurface 1より入り口障壁のエネルギーが低いからである。反応できるエネルギーしきい値の差は2.2節のFig.2.13のエネルギー障壁の最小値の差になっている。エネルギーしきい値がエネルギー障壁の最小値よりも小さいのはQCT計算では反応の開始時点で D_2 分子の振動エネルギーを考慮していることによると思われる。すなわち、ゼロ点振動エネルギーが原子と分子のなす角によりあたかも並進エネルギーになったかのように振舞うからである。この図を基に有為な反応性トラジェクトリーを得るために D_2 の $j=0$ の条件でsurface 1についてはFig. 3.35の並進エネルギー $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ に加えて並進エネルギー $E_t = 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 3.0$ 及び $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ でQCT計算を行い、surface 2では E_t

$= 5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ に加えて、 $E_t = 2.4, 3.0$ 及び $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ で計算を行った。Fig. 3.39に $E_t=1.0, 2.4, 3.8$ 及び $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ についてのsurface 1に対する散乱角度分布を示し、Fig. 3.40に $E_t=2.4, 3.8$ 及び $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ のsurface 2に対する散乱角度分布を示す。Fig. 3.39に示されているように、surface 1ではエネルギーが大きくなるにしたがって散乱角度分布は後方散乱から前方散乱になってゆくことが分かる。一方、Fig. 3.40に示されているように、surface 2では散乱分布の初期相対並進エネルギー依存は見られず、いずれのエネルギーにおいても分布は等方的であることが分かる。Fig. 3.41に散乱角度の平均値 $\langle \text{angle} \rangle$ の並進エネルギー依存を示す。この図にも示されているように、散乱角度の平均値はsurface 1ではエネルギーが大きくなるほど小さくなっている（前方散乱になっていく）が、surface 2ではほとんど変わらず等方的である。surface 1の散乱分布が低いエネルギーで後方散乱になるのは2.2節のFig.2.13に示したように、反応がN-D-Dの共線配置で起こる確率が高く、反応性トラジェクトリーの一部はポテンシャル曲面の井戸を通過しないからである。その結果、散乱角度分布は後方散乱になると考えられる。初期相対並進エネルギーが高くなるにつれて、共線配置 $C_{\infty v}$ 配置で起こる反応に加えて C_{2v} 配置でも反応が起こり始める。 C_{2v} 配置のエネルギー障壁を通過したトラジェクトリーはそのほとんどが C_{2v} 配置の井戸を通ることが以前の研究により知られており、その結果角度分布は等方的になるのである。surface 2では C_{2v} 配置のエネルギー障壁の方が $C_{\infty v}$ 配置のエネルギー障壁よりも低いので、反応は C_{2v} 配置のエネルギー障壁を通過して C_{2v} 配置の井戸を通過して起こる。その結果、分布は初期相対並進エネルギーによらず等方的になったものと思われる。

surface 1で並進エネルギーが高くなると前方散乱が多くなる原因として、前述したようにstripping反応の可能性が考えられる。大きい衝突係数 b で反応が起こる場合、 $N(^2D)$ 原子は D_2 分子のD原子を掠め取るようにNDラジカルを生成する。その結果、NDラジカルの相対速度ベクトルは初期の $N(^2D)$ 原子の相対速度ベクトルの向きが近くなるので、ベクトルのなす角度は小さく、前方散乱になる傾向がある。Fig. 3.42と3.43にsurface 1と2の

opacity function を示した。opacity function とは、ある衝突係数 b で反応が起きる確率を示している。両曲面において、初期相対並進エネルギーが大きくなると大きい衝突係数で反応が起こっているのがわかる。同じ初期相対並進エネルギーを比べた場合 surface 1の方が2よりも大きい衝突係数で反応しているのが分かる。この図から各エネルギーで反応が進行する最大の impact parameter b_r を求めることができる⁸。 b_r と並進エネルギーの相関を示したのが Fig. 3.44 である。この図より surface 1 の b_r の方が surface 2 のそれよりも各エネルギーで大きい。各エネルギーで surface 2 より 1 の方が b_r の値が大きいことはポテンシャルエネルギー曲面の性質より説明することができる。surface 1 と 2 の両曲面の鞍点のポテンシャルエネルギーの bearing 角依存は 2.2 節の Fig. 2.13 に示したように大きく異なっている。surface 1 と 2 でこのポテンシャルエネルギーの最小値はそれぞれ $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ 及び $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、surface 1 の方が約 1 kcal mol^{-1} 低い。障壁のエネルギーが高いと大きい衝突係数では反応しにくい。なぜなら、衝突係数が大きくなると H_2 分子の重心に向かう速度ベクトル(衝突エネルギー)が小さくなって、障壁を乗り越えにくくなるからである。ポテンシャルの障壁が低いほうが大きい衝突係数で反応することができるのである。それ故、surface 1 では、surface 2 に比べて、stripping 反応が起こりやすいと考えられる。特に高い並進エネルギーではより大きい b_r で反応するので前方散乱が強く現れるのである。surface SD は定性的に surface 2 と同じであり、やはり反応は C_{2v} 配置の障壁を乗り越えて起こるので散乱角度分布は surface 2 と同じように等方的になると考えられる。結論として、surface 1 は surface 2 より衝突係数つまり軌道角運動量の影響が散乱角度分布に強く現れ、 D_2 の回転角運動量は分布に大きく影響しないと言える。

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ 反応の場合、1.2 節で記述したように、 $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ の衝突エネルギーの散乱角度分布は等方的であった[48]。この等方的な分布は、ポテンシャルエネルギー曲面に $\text{H}_2\text{O}(\tilde{A}^1\text{A}_1)$ 分子に相当する井戸によってできるという説明がなされていた。しかし、 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HD}$ 反応で、衝突エネルギー $4.55 \text{ kcal mol}^{-1}$ で測定された散乱角度分布は後方にピー

⁸ $b_r \leq b_{\text{max}}$ 。

クを持った分布であることが報告されている[77]。ポテンシャルエネルギー曲面が surface 1 のような入り口障壁を持てば、衝突エネルギーが低いときに後方散乱にピークをもつ分布になるが、 $O(^1D)+H_2$ 反応の場合は衝突エネルギーが高くなると後方散乱の成分が増えるので、この反応ダイナミクスは $O(^1D)+H_2$ 反応の場合当てはまらない。いままで考えられていた $^1A'$ 曲面で後方散乱になることも理論計算により示されたが[80]、 $^1A''$ 曲面も反応ダイナミクスに影響しているのではないかという提案[81][85]もなされている。現在までも、はっきりとした説明はなされておらず今後のさらなる研究が必要である。

3.6 まとめ

反応速度定数の温度依存はsurface 1と2により計算されたものが実験値を再現していた。surface SD の場合は実験値よりも値が小さいことが分かった。反応速度定数はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁により影響を及ぼされている。surface SD により計算された振動分布はoff-diagonal experimental resultに近い。surface 2により計算された振動分布はcombined experimental resultに近いがsurface SD により計算されたものより $v'=0$ の分布が少ない。surface 1により計算された振動分布はsurface 2により計算された振動分布よりさらに $v'=0$ の分布が少ないことが分かった。振動分布はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁とポテンシャルエネルギー曲面の井戸によって影響を及ぼされることが分かった。surface 2を用いて計算された回転分布はもっとも実験値に近く、surface 1を用いて計算された回転分布がそれに準ずる。surface SD を用いて計算された回転分布は実験値に比べて回転励起していることが分かった。回転分布はポテンシャルエネルギー曲面の入り口、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸およびポテンシャルエネルギー曲面の出口に依存して決まることが分かった。surface 2を用いて計算された生成物の並進エネルギー分布は実験値を再現しているが、surface 1を用いて計算された分布は実験値より低いエネルギーに分布が多い。surface 2及びSDを用いて計算された散乱角度分布はどちらも実験値を再現しているが、surface 1により計算された分布は前方散乱分布である。これらのことより、 $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応は挿入反応が支配的であることが結論づけられるが、ポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁の高さや反応の終わりでのポテンシャルの性質も生成物の状態分布に大きな影響を与えていることが分かった。現実のポテンシャルエネルギー曲面は、入り口障壁の $C_{\infty v}$ 配置と C_{2v} 配置配置のエネルギー差はsurface SDと同程度であり、入り口障壁全体が低いエネルギーであると考えられる。またポテンシャルエネルギー曲面の出口では、surface 2の場合のように生成物が共線的に離れていく可能性が考えられる。

3.7 第三章の図と表

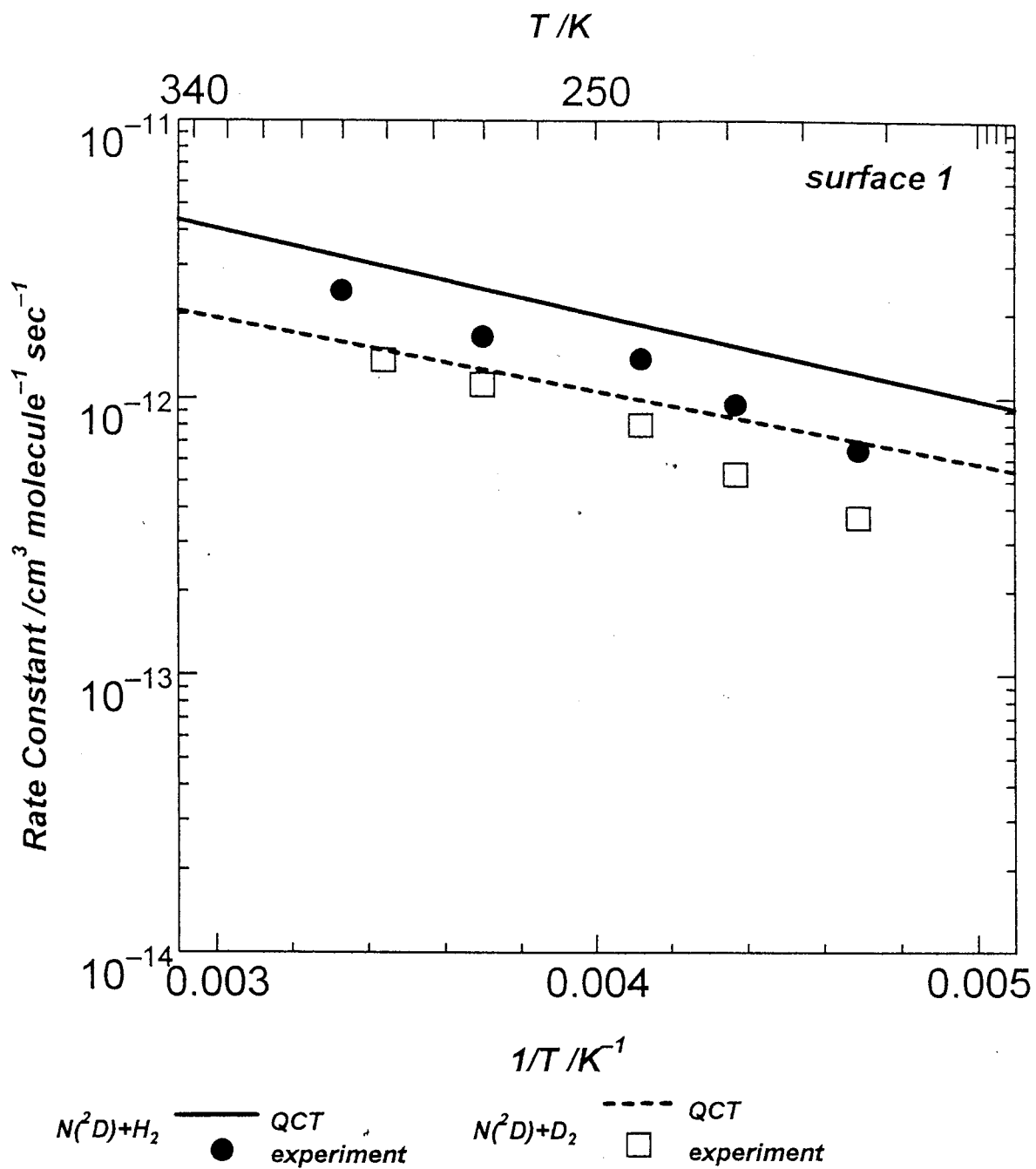


Figure 3.1: surface 1 で計算した $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 / \text{D}_2$ の反応速度定数の Arrhenius plot
 experiment は Suzuki らによる実験結果 [156]。

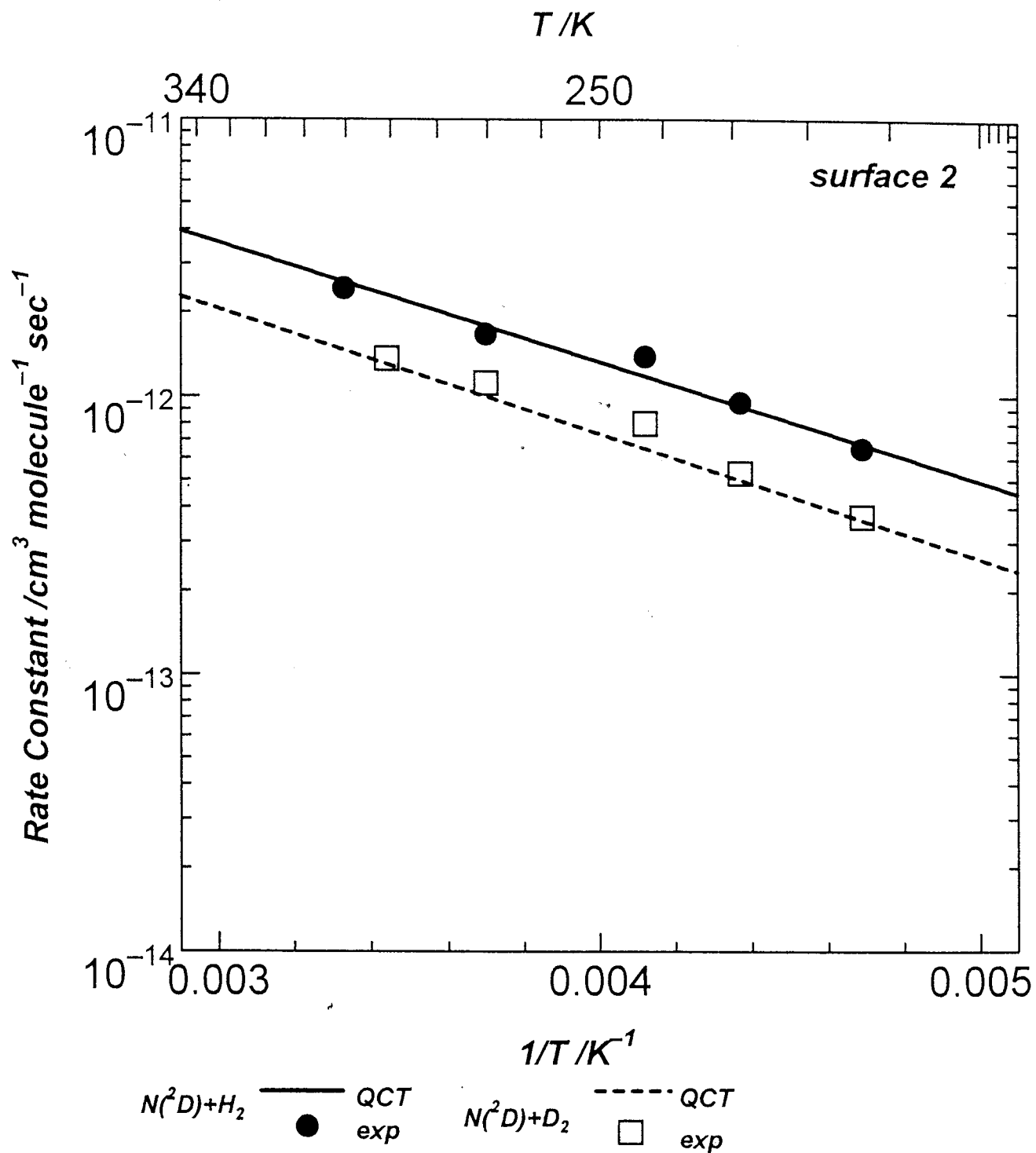


Figure 3.2: surface 2で計算した $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 / \text{D}_2$ の反応速度定数の Arrhenius plot
 experimentはSuzukiらによる実験結果[156]。

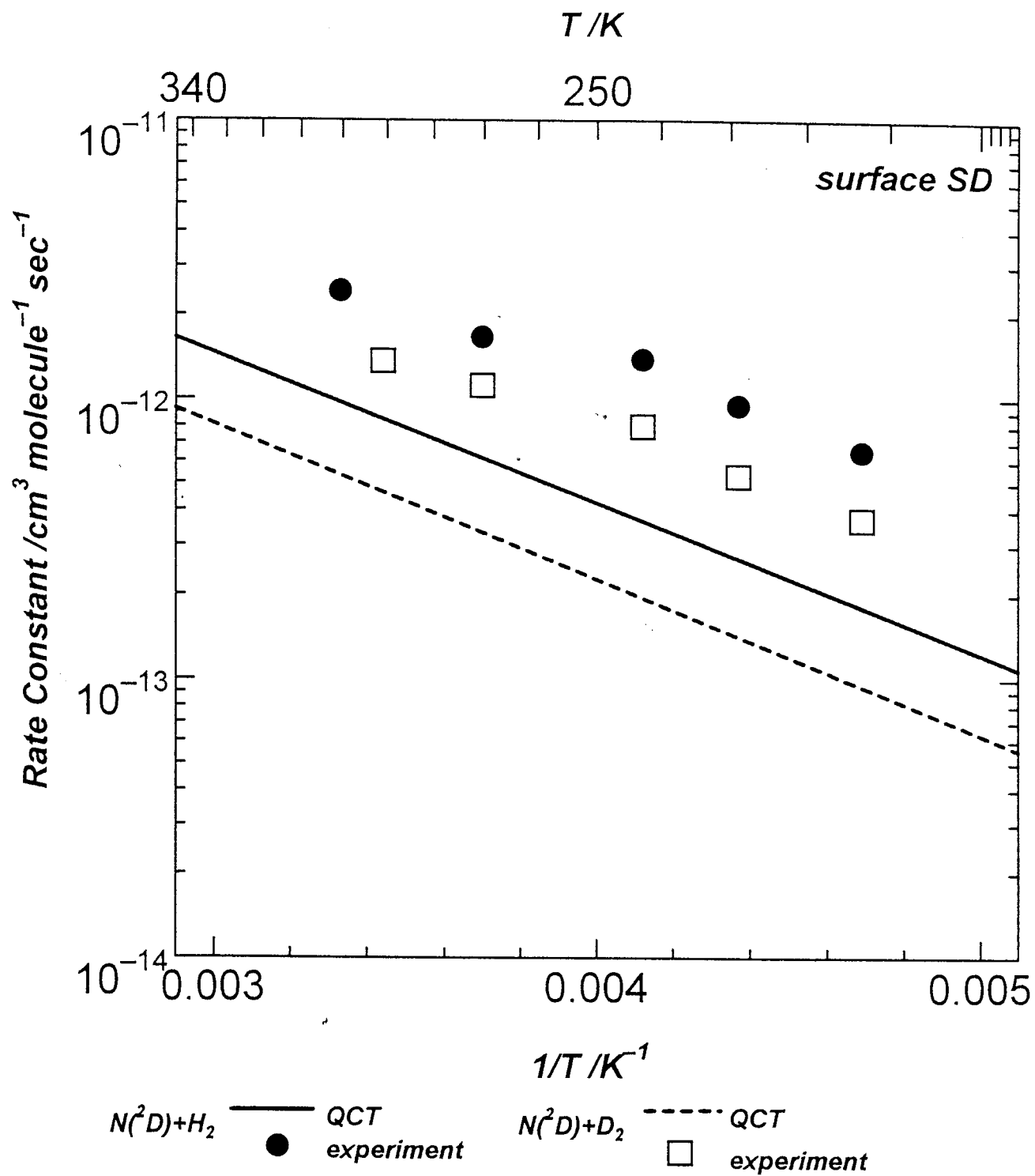


Figure 3.3: surface SD で計算した $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 / \text{D}_2$ の反応速度定数の Arrhenius plot
 experiment は Suzuki らによる実験結果 [156]。

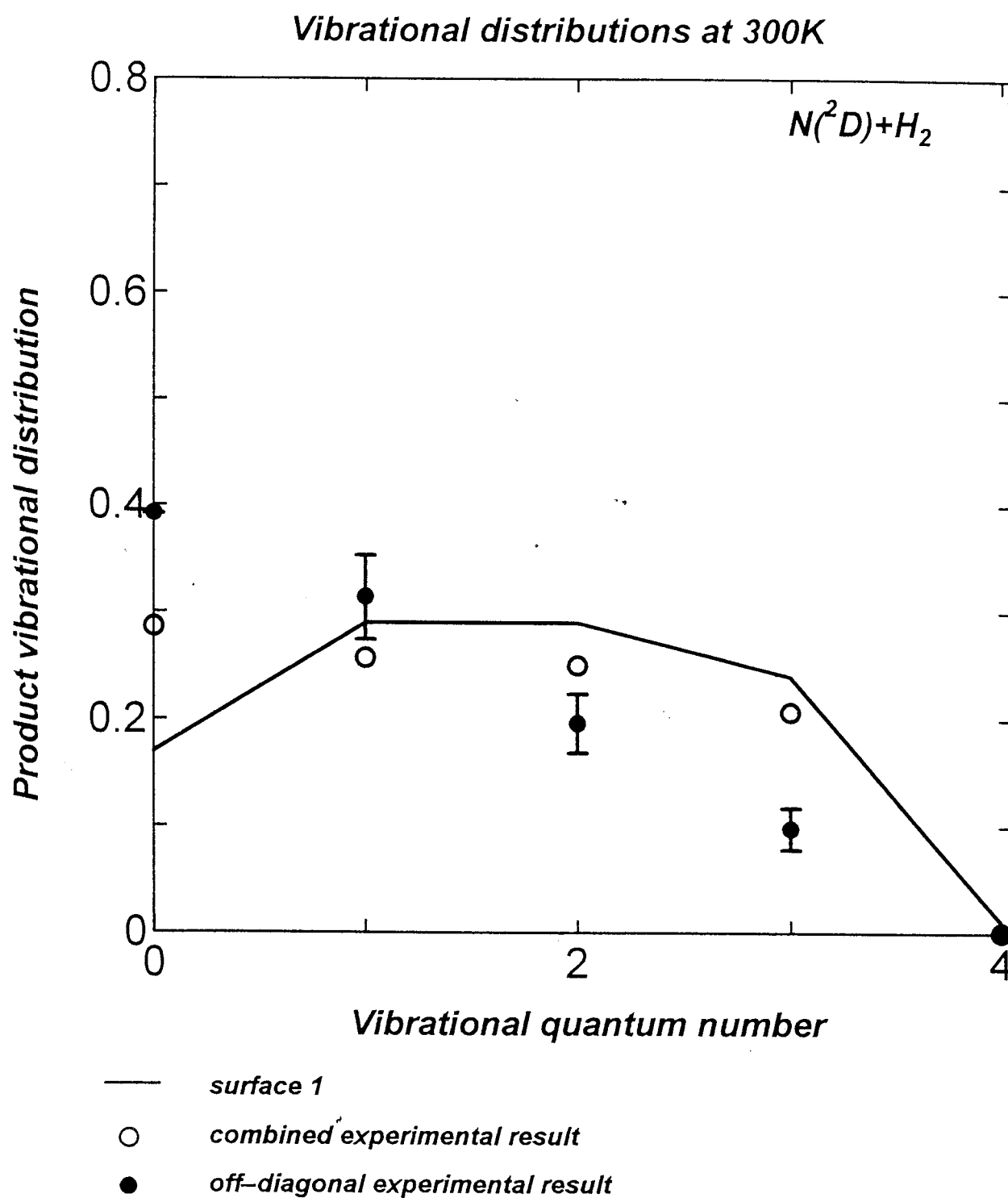


Figure 3.4: 300Kにおけるsurface 1のNH振動分布
combined experimental resultとoff-diagonal experimental resultについては本文参照。

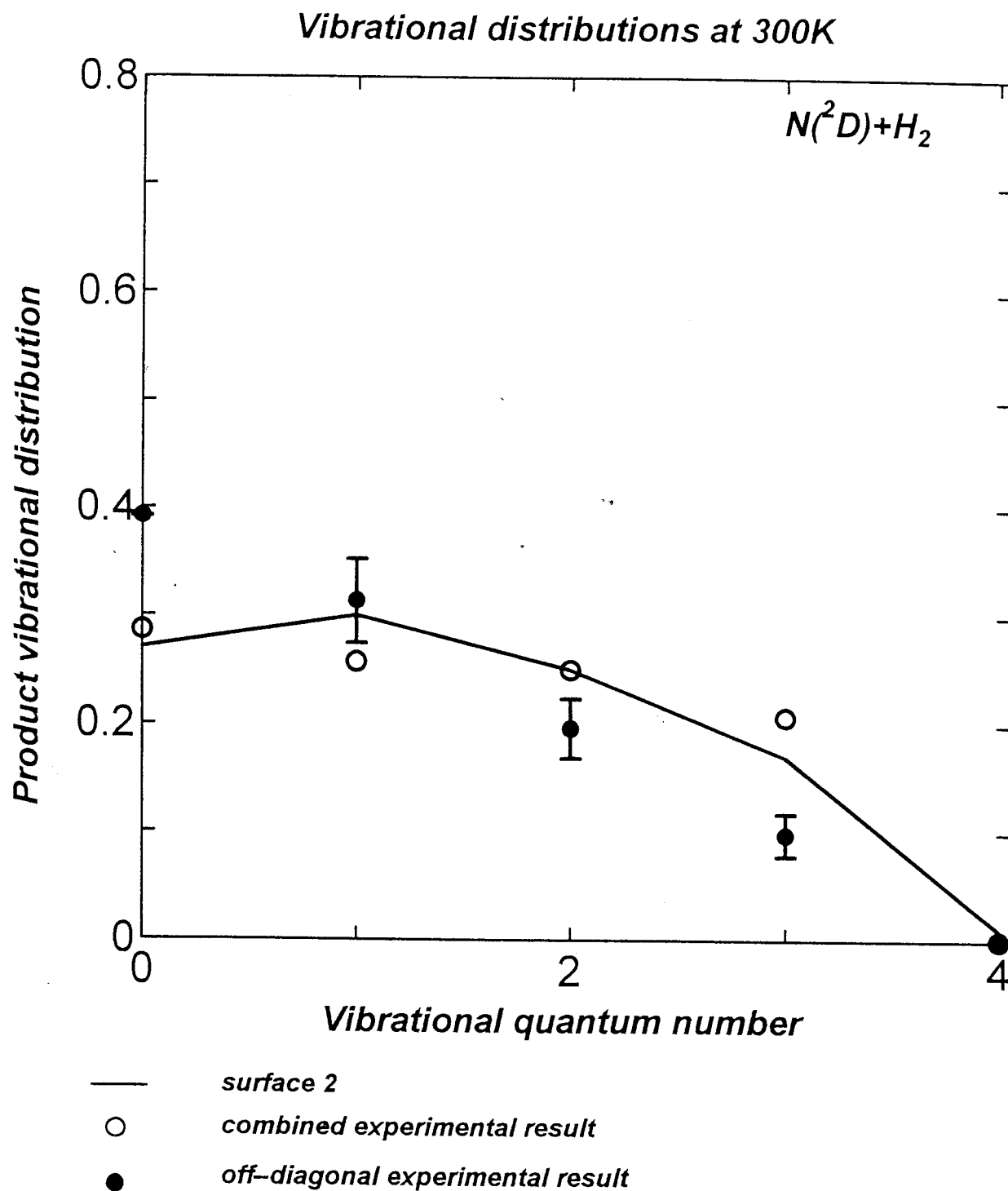


Figure 3.5: 300Kにおけるsurface 2のNH振動分布
combined experimental result と off-diagonal experimental result については本文参照。

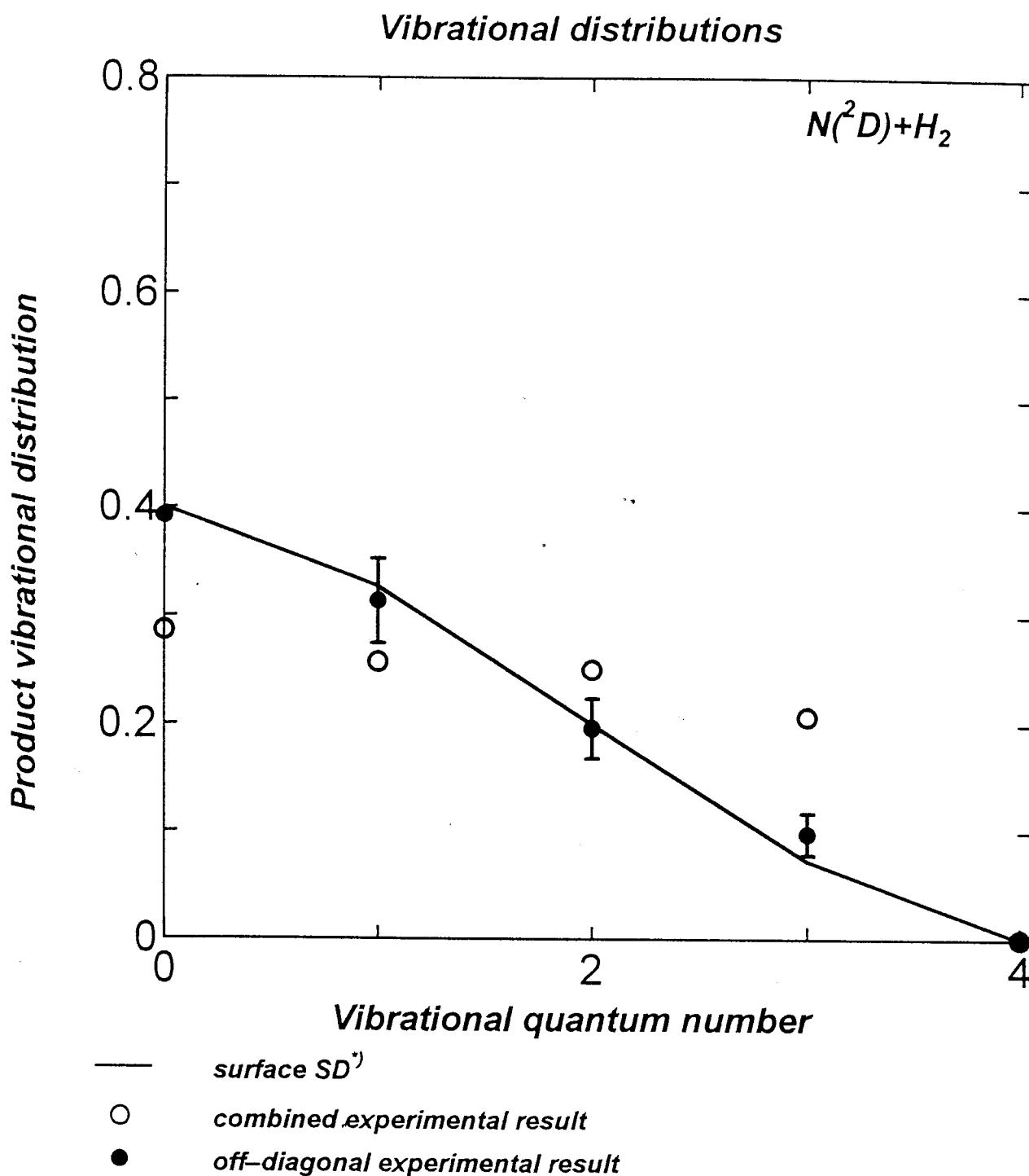


Figure 3.6: surface SD のNH 振動分布

combined experimental result と off-diagonal experimental result については本文参照。

^{*)} $N(^2D)+H_2(v=0, j=0)$ j は 300K の Boltzmann 分布。

$E_t = 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。 $NH(v=1)/NH(v=0) = 0.8$ 。

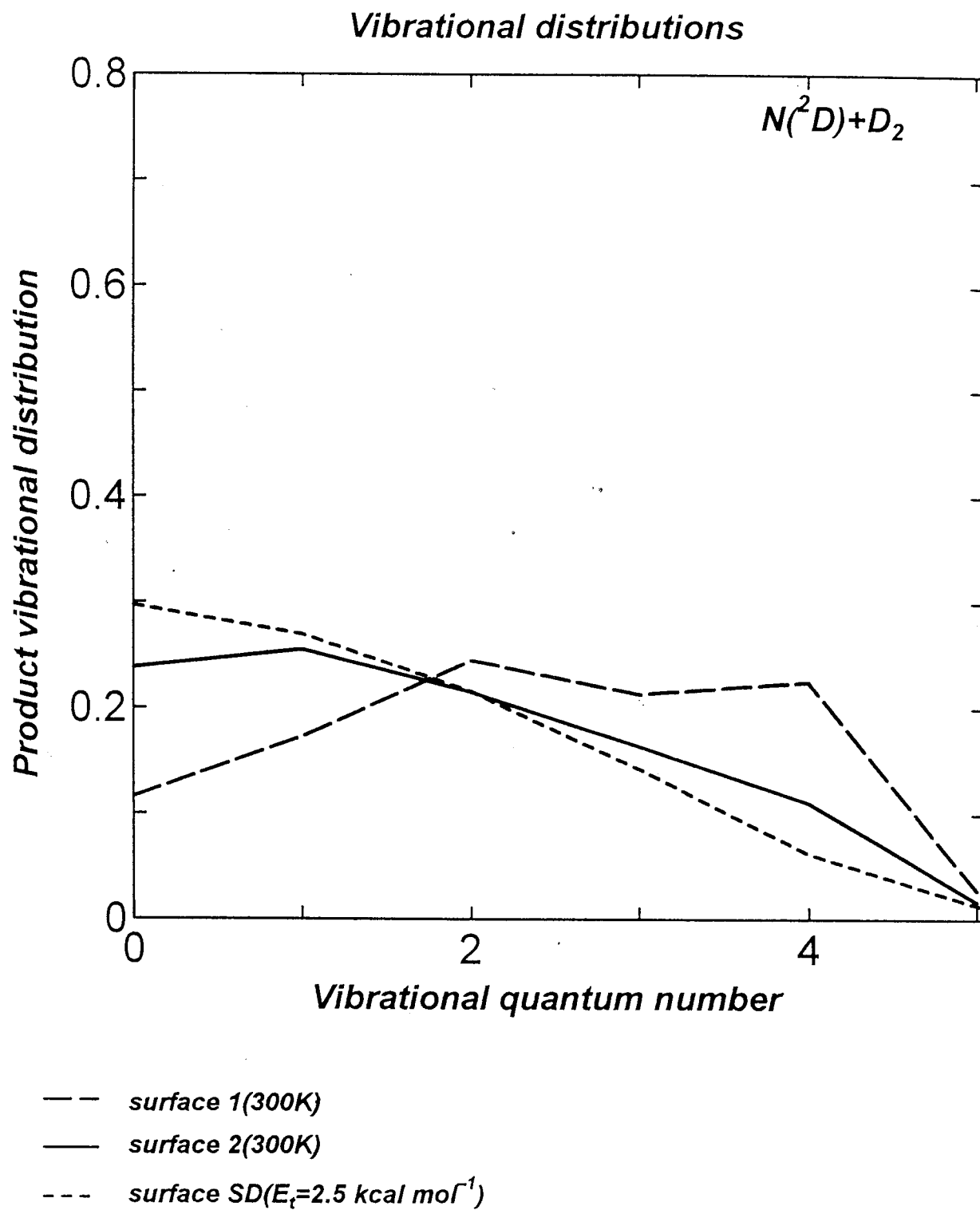
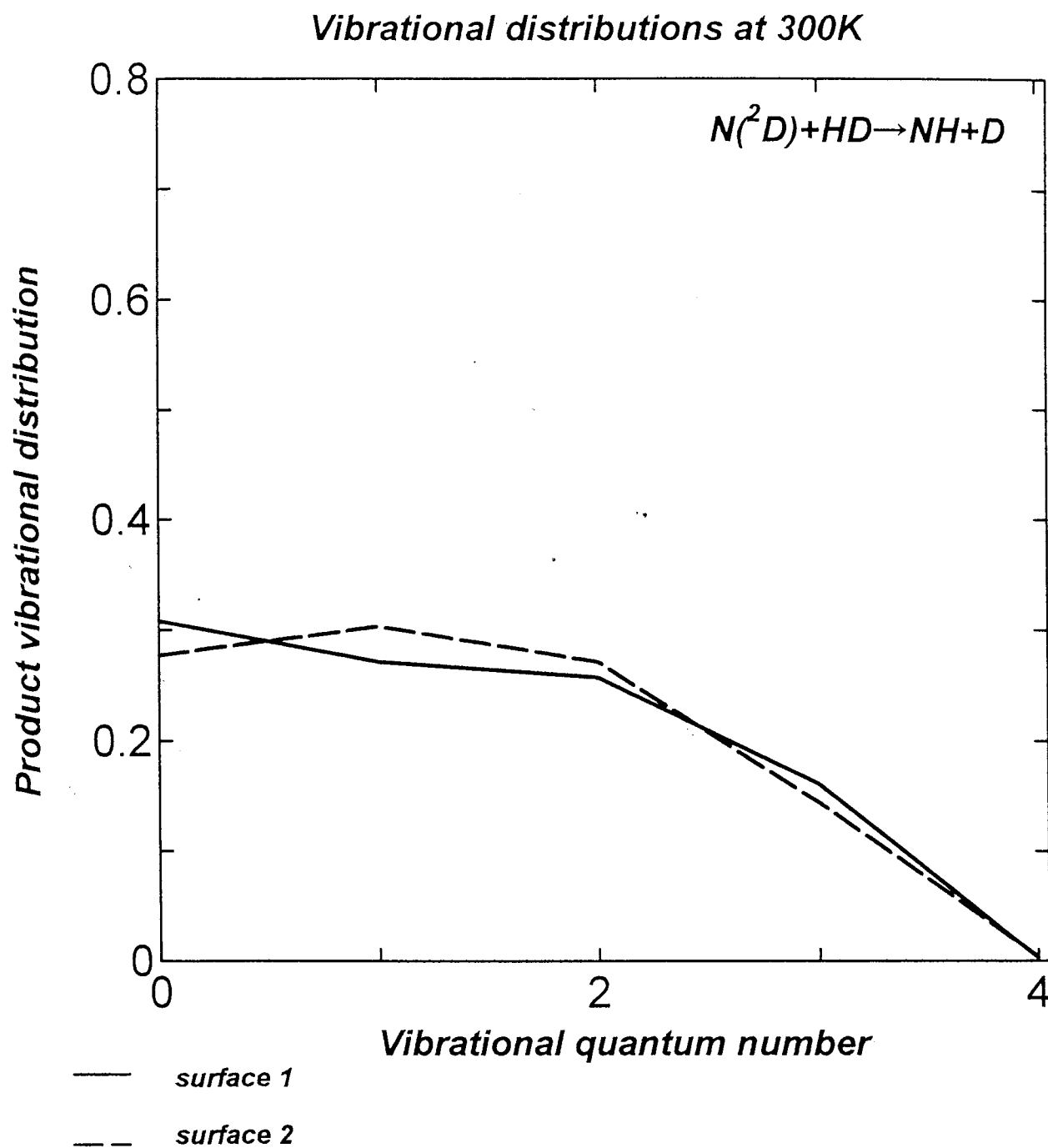
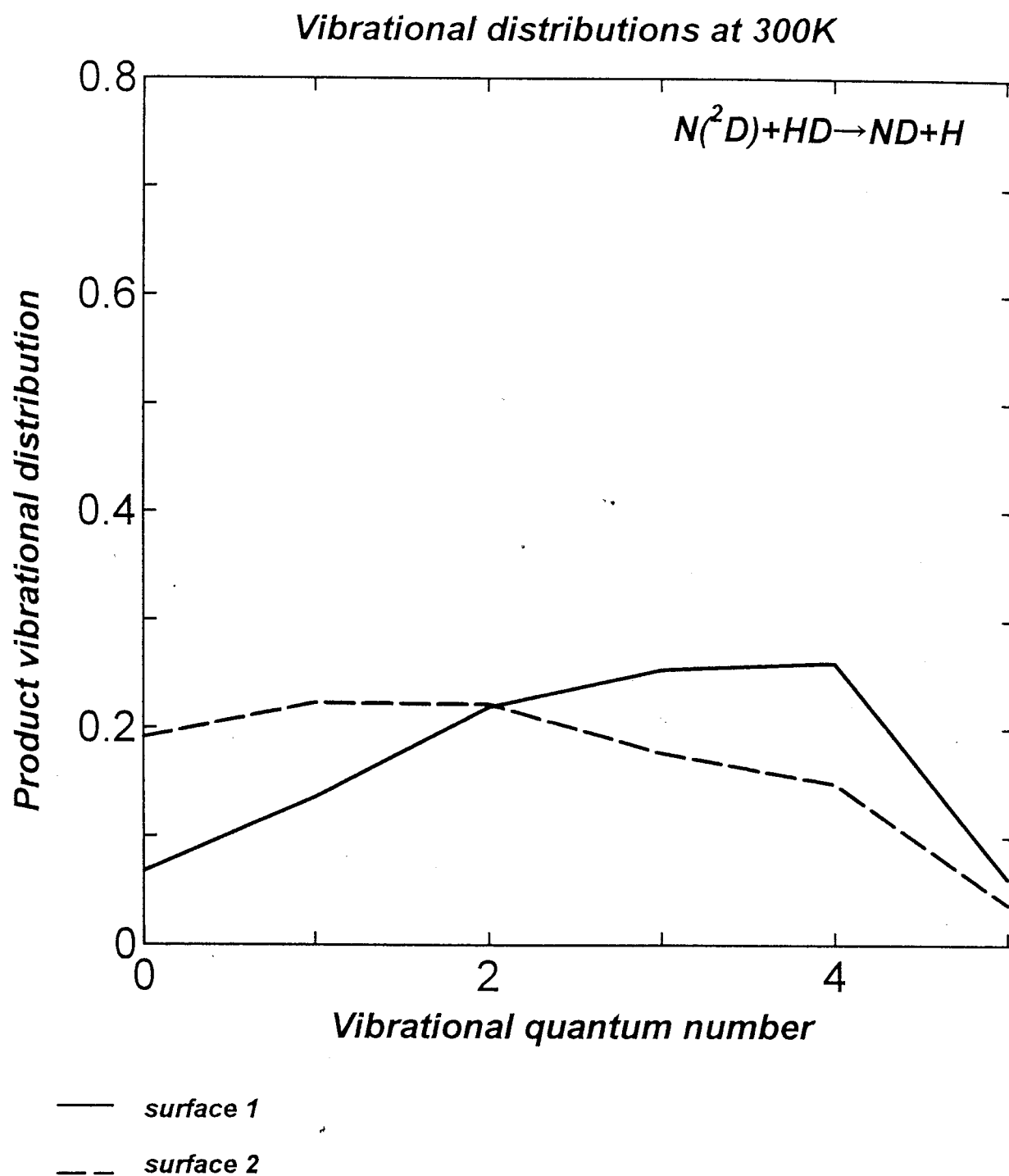


Figure 3.7: surface 1, 2 及び SD の ND 振動分布

Figure 3.8: $N(^2D)+HD$ 反応の 300K における surface 1 と 2 の NH 振動分布

Figure 3.9: $N(^2D)+HD$ 反応の 300K における surface 1 と 2 の ND 振動分布

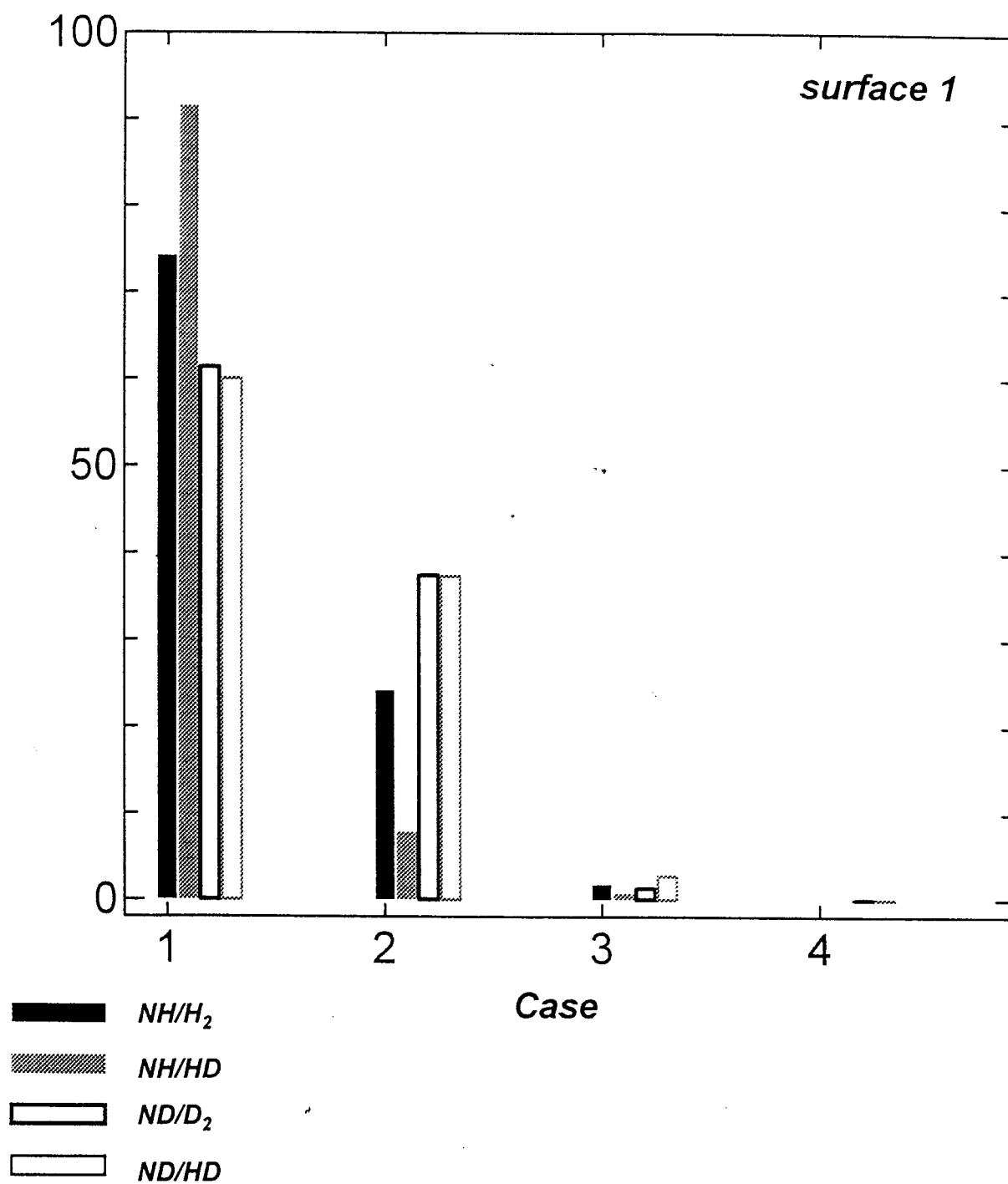


Figure 3.10: surface 1 での各 case の百分率を示す棒グラフ

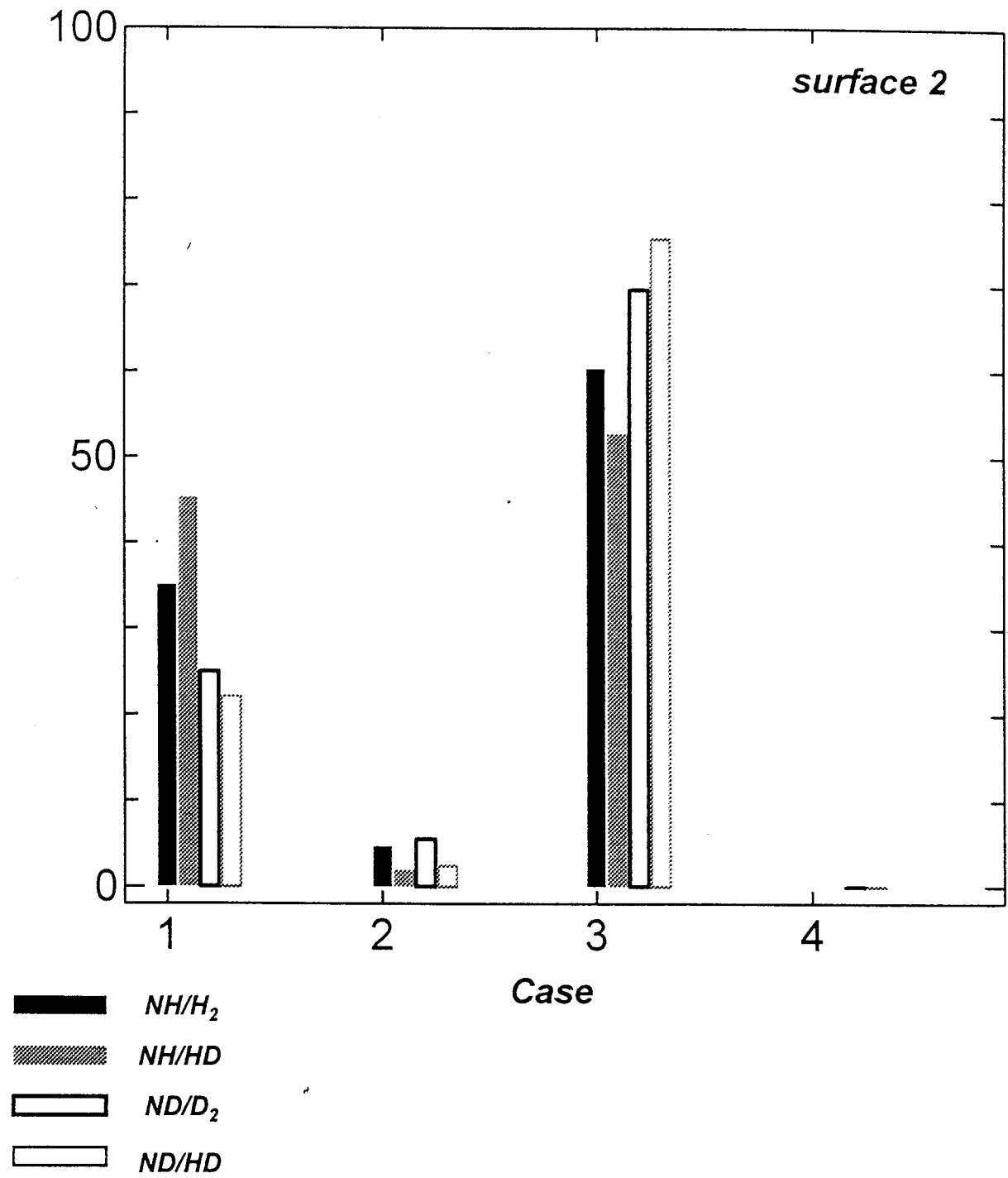
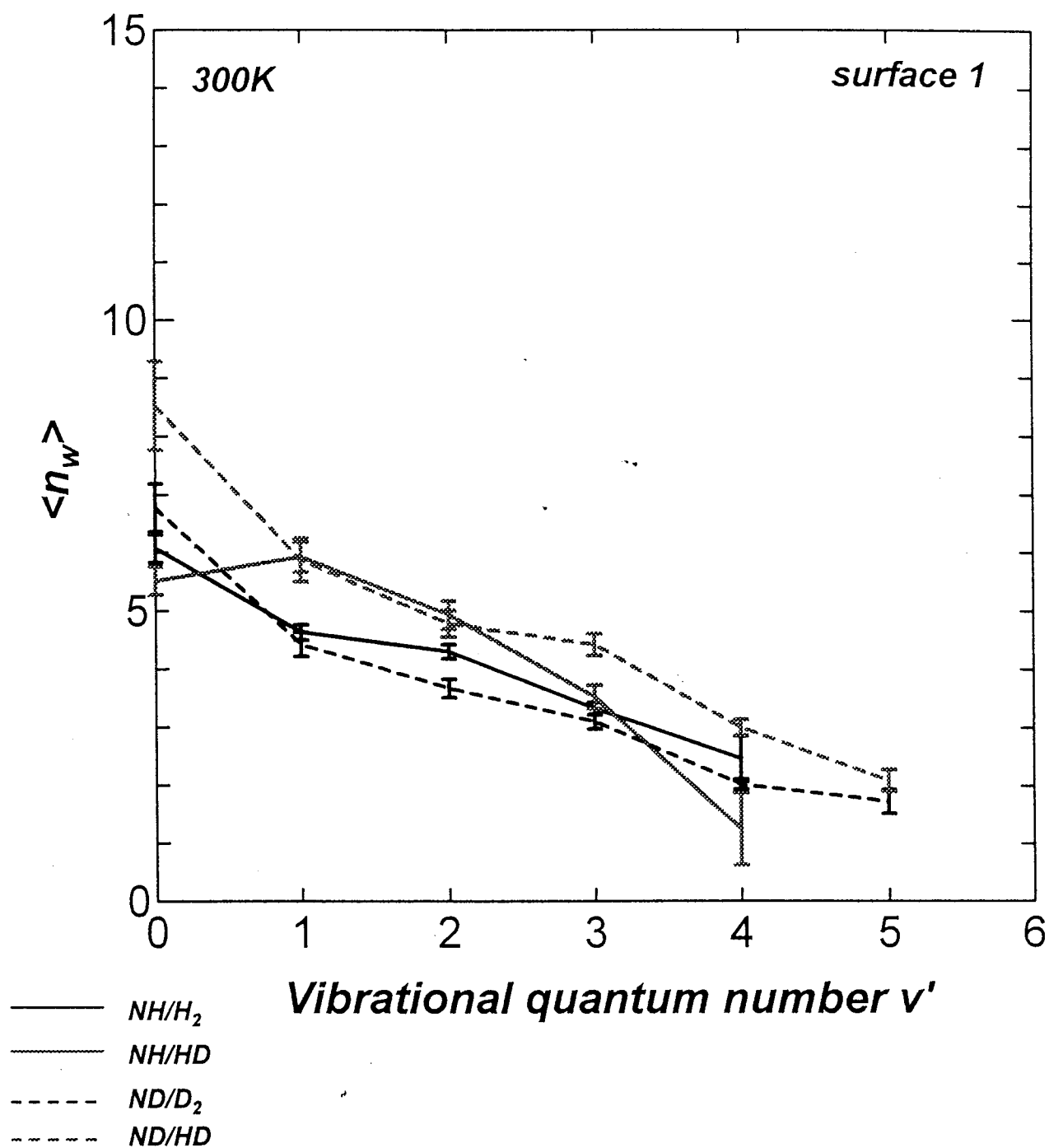
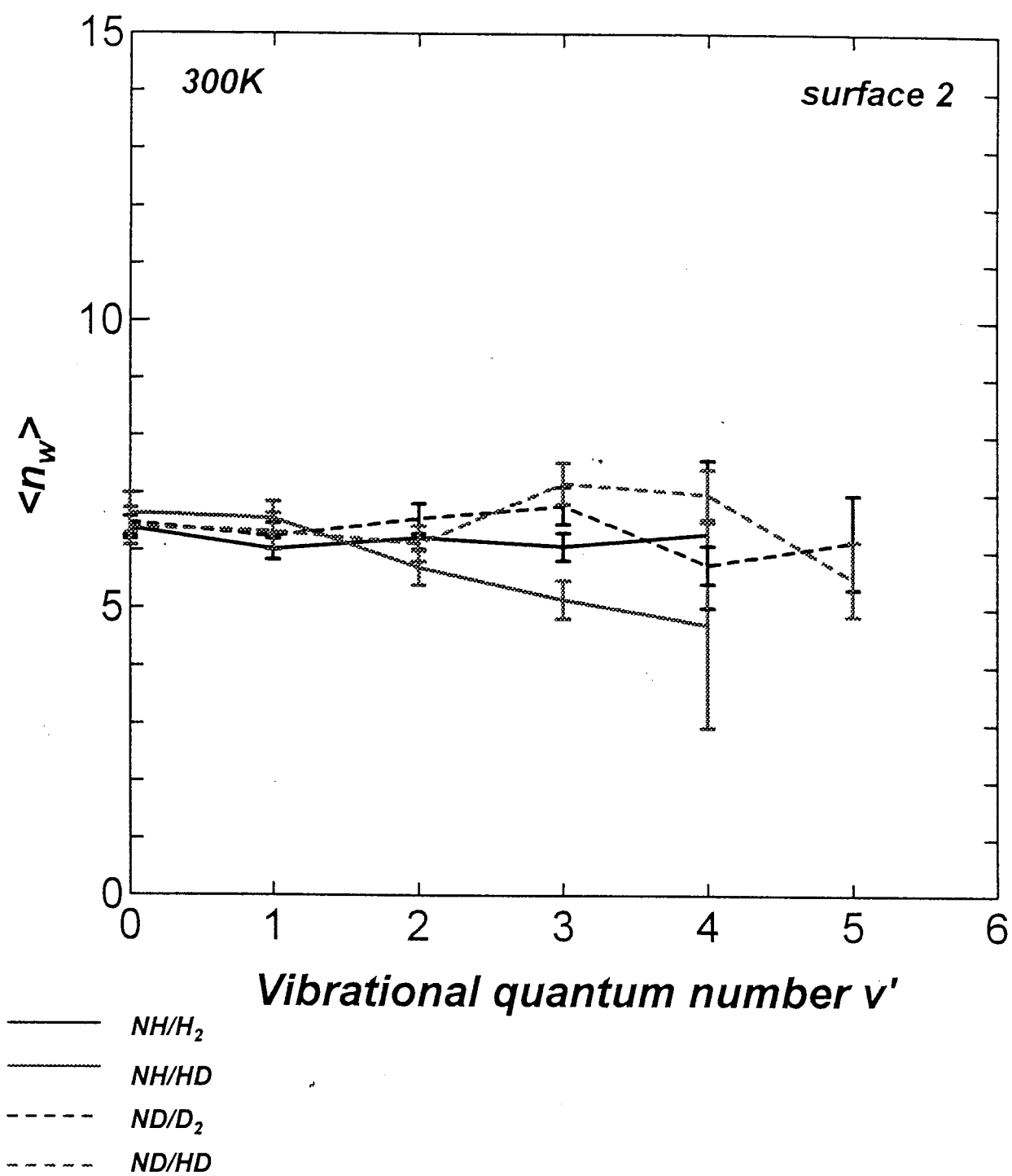


Figure 3.11: surface 2 での各 case の百分率を示す棒グラフ

Figure 3.12: surface 1 での振動数 v' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係

Figure 3.13: surface 2 での振動数 v' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係

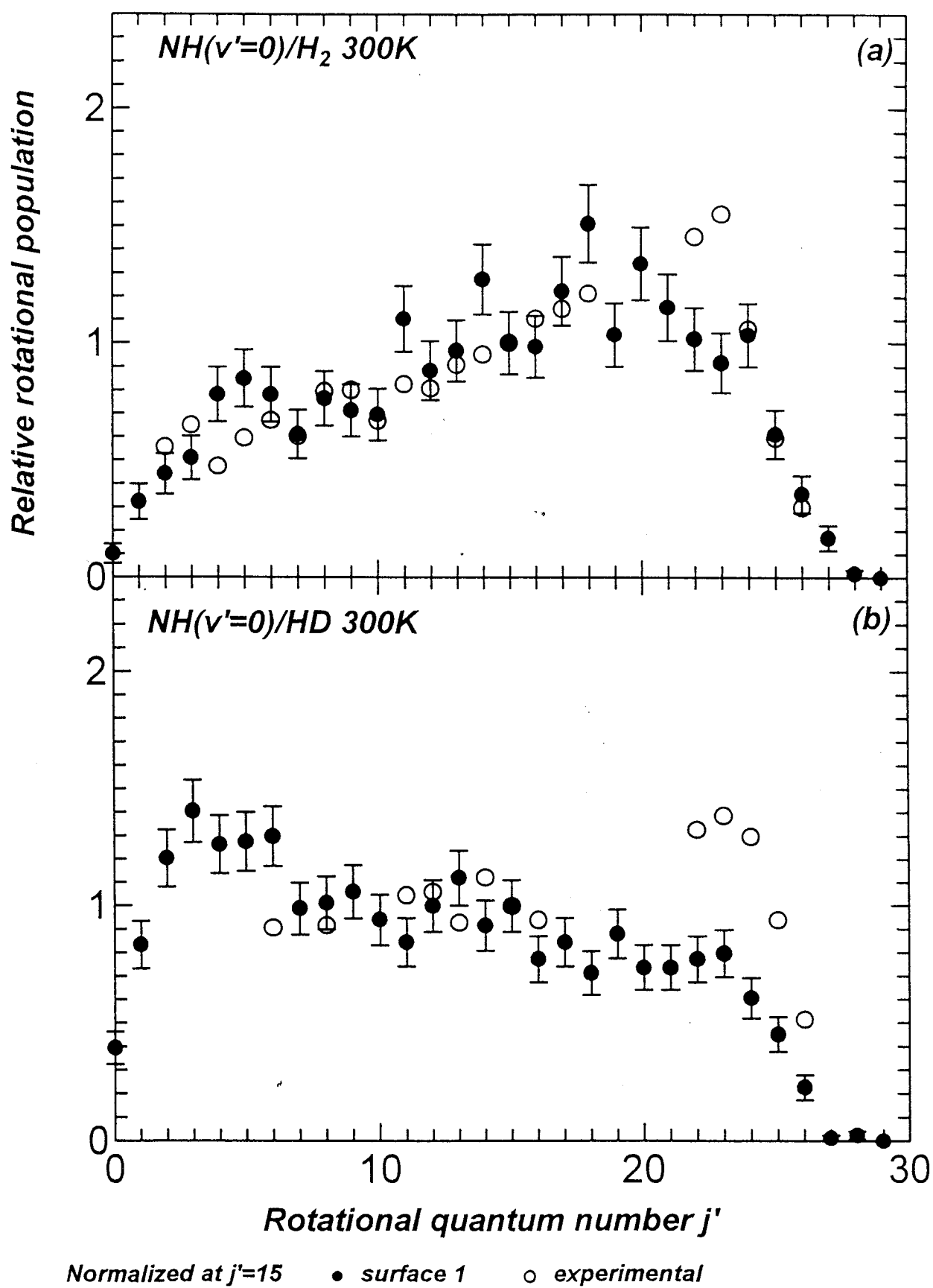


Figure 3.14: surface 1 の 300K における $NH(v'=0)$ 回転分布
 (a) $NH(v'=0)/H_2$ (b) $NH(v'=0)/HD$ 。

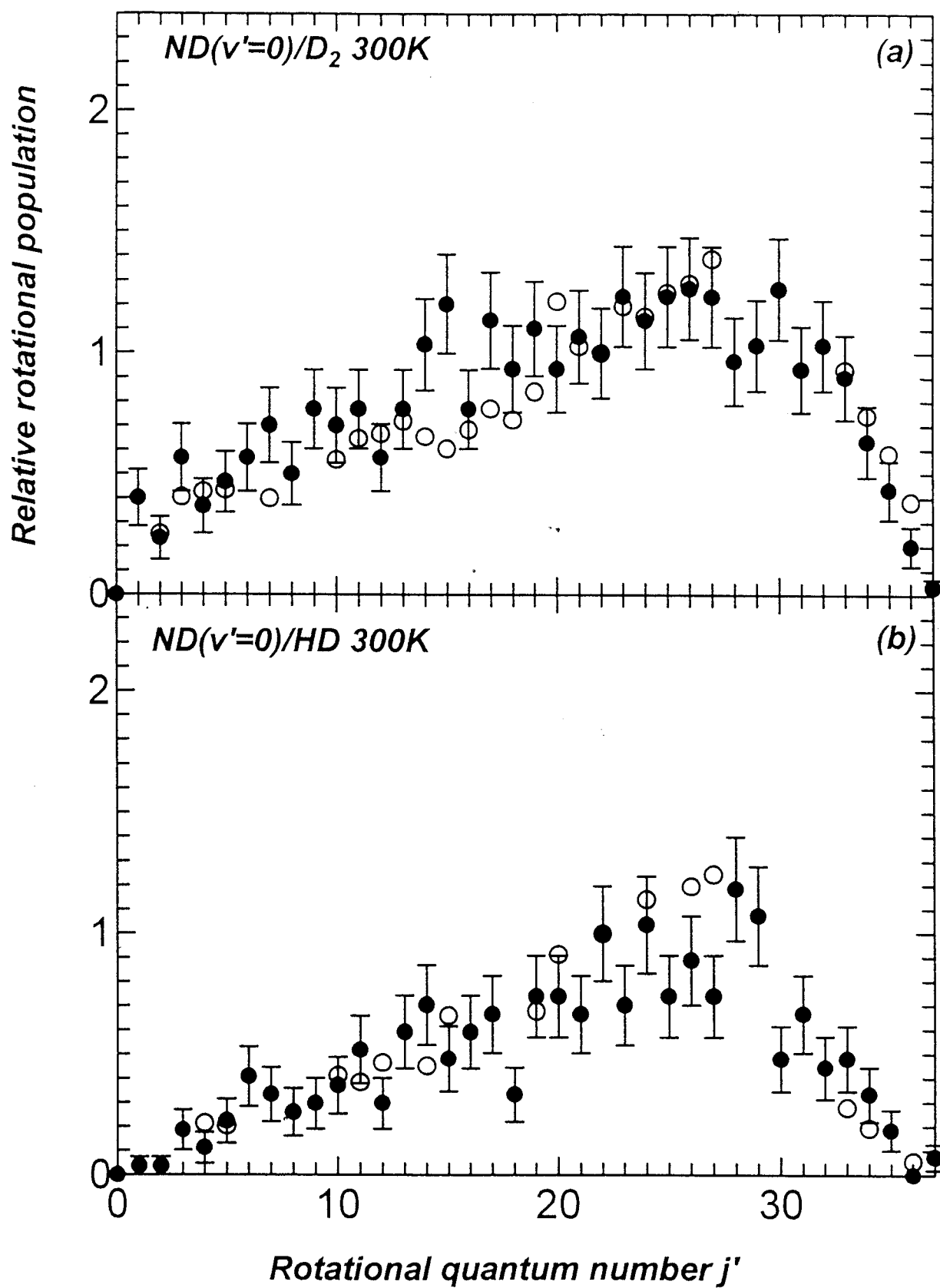
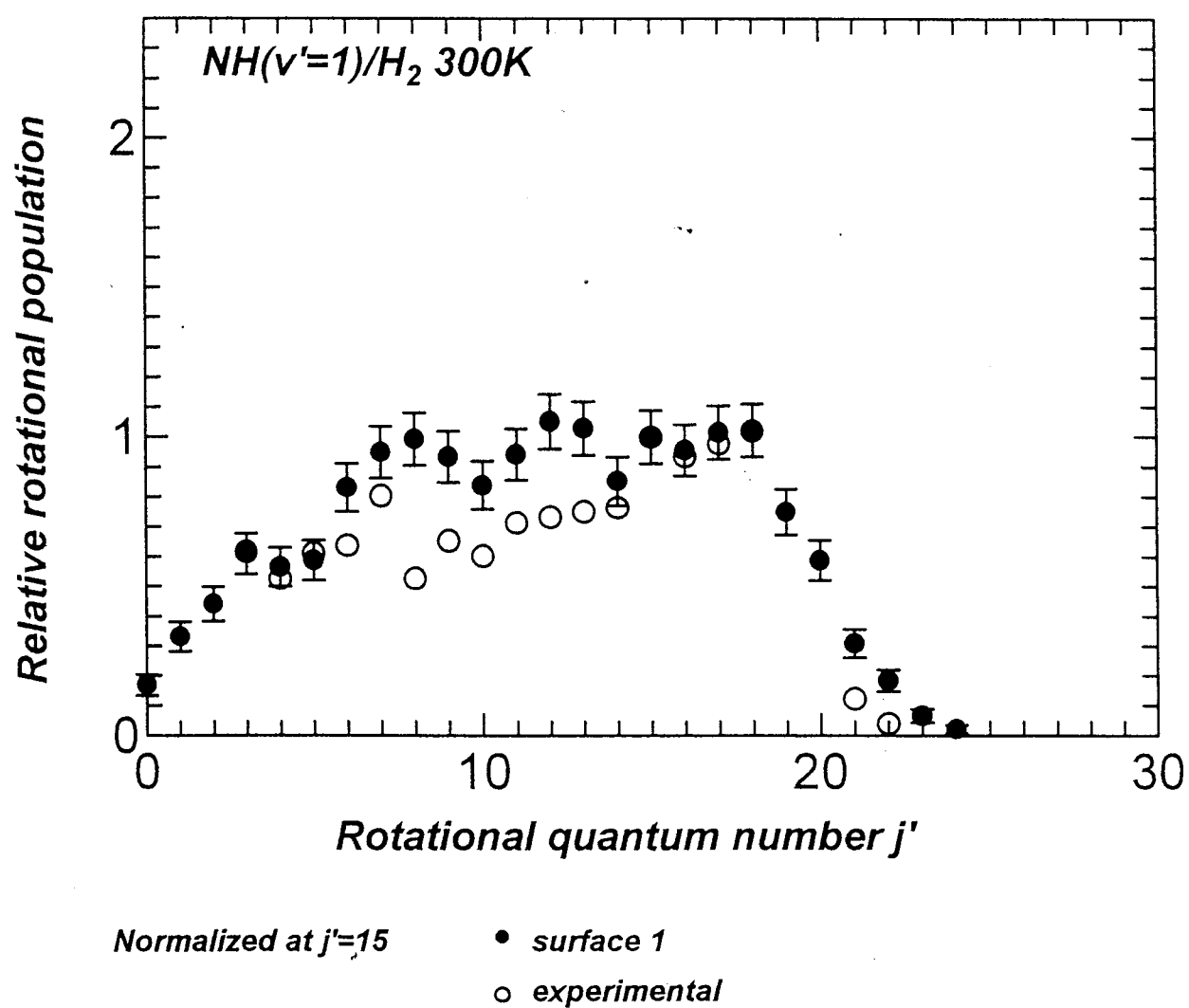
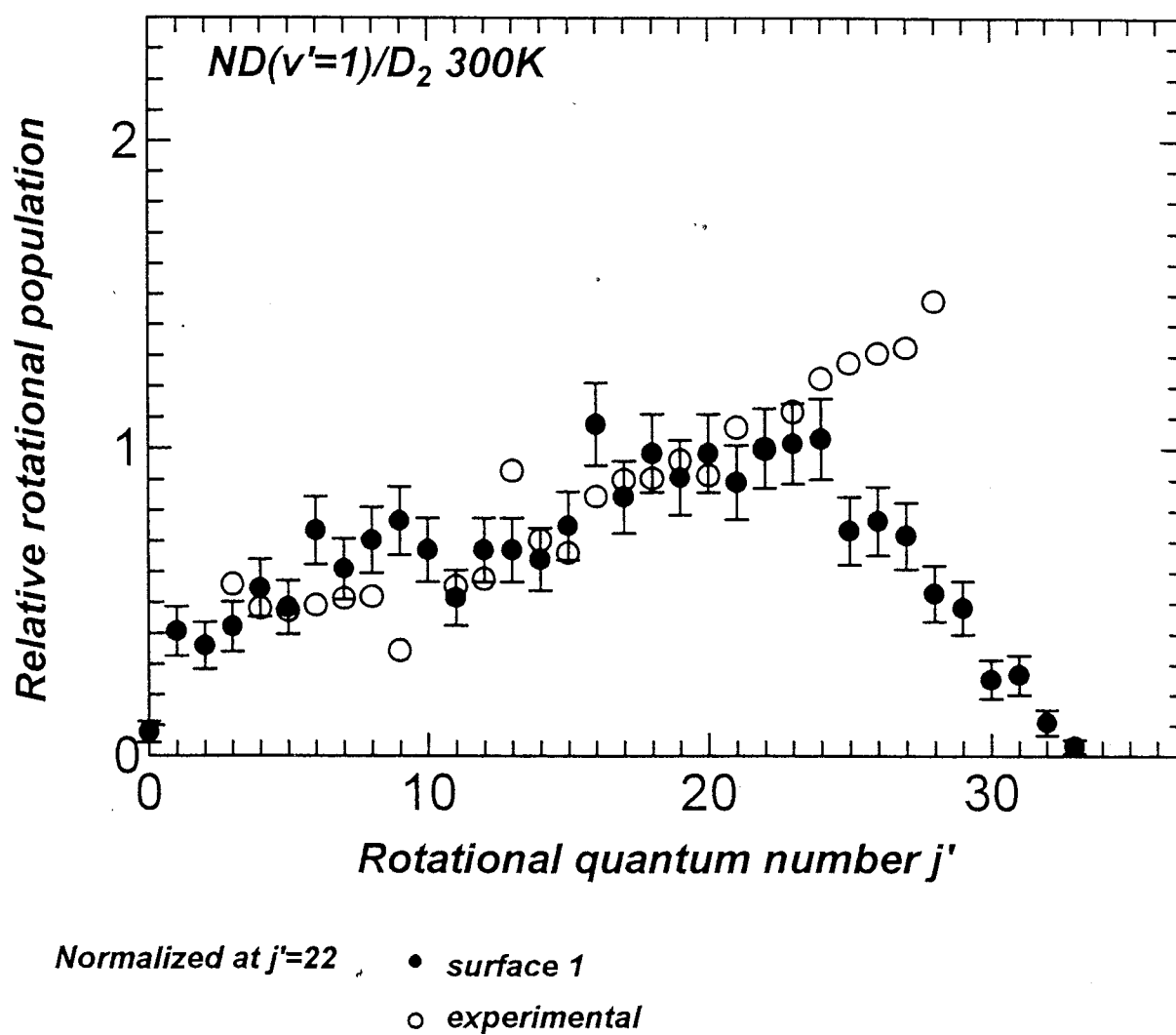


Figure 3.15: surface 1 の 300K における $ND(v'=0)$ 回転分布
(a) $ND(v'=0)/D_2$ (b) $ND(v'=0)/HD$ 。

Figure 3.16: surface 1 の 300K における $NH(\nu'=1)/H_2$ 回転分布

Figure 3.17: surface 1 の 300K における $ND(v'=1)/D_2$ 回転分布

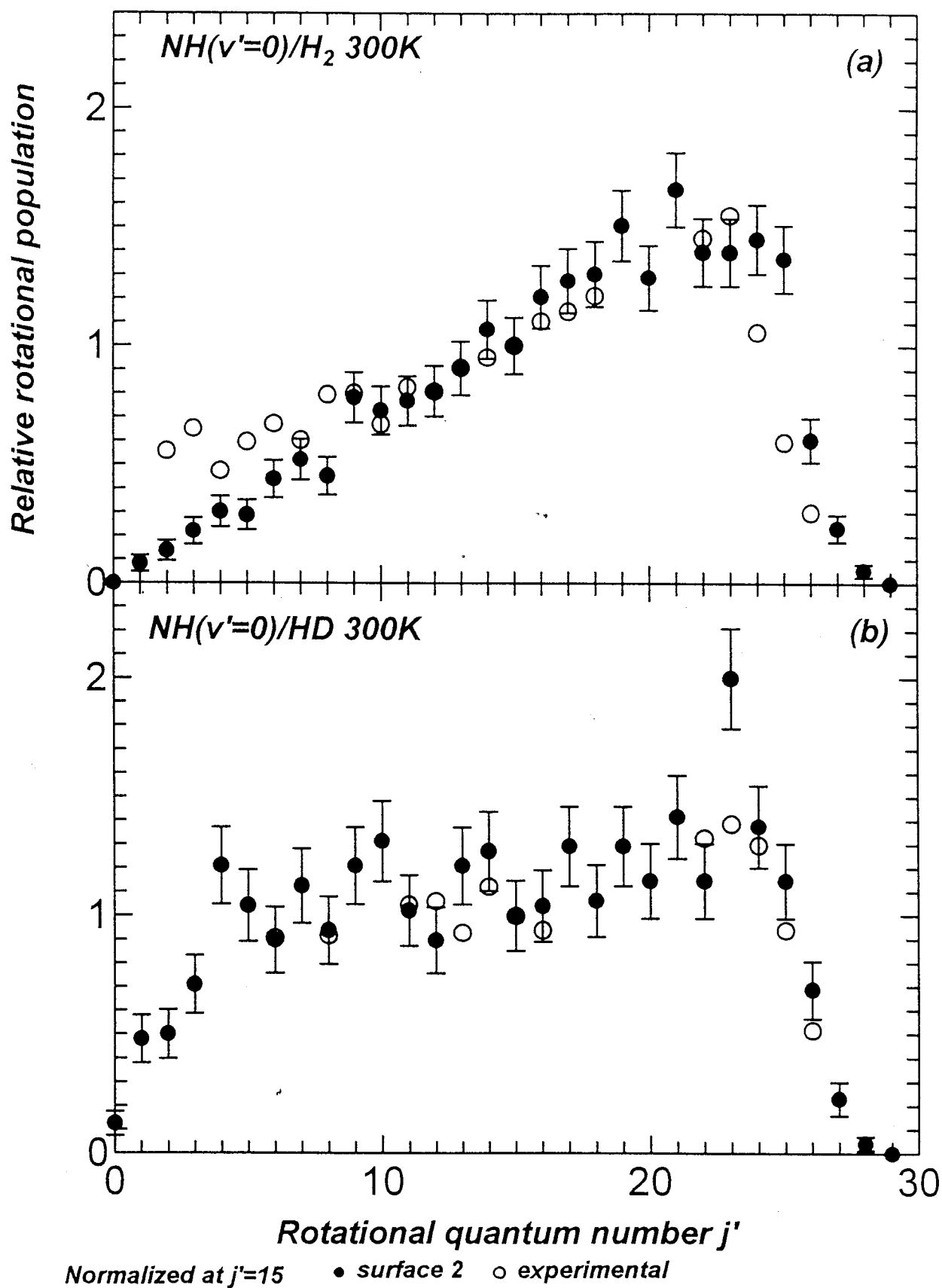


Figure 3.18: surface 2 の 300K における $\text{NH}(v'=0)$ 回転分布
 (a) $\text{NH}(v'=0)/\text{H}_2$ (b) $\text{NH}(v'=0)/\text{HD}$ 。

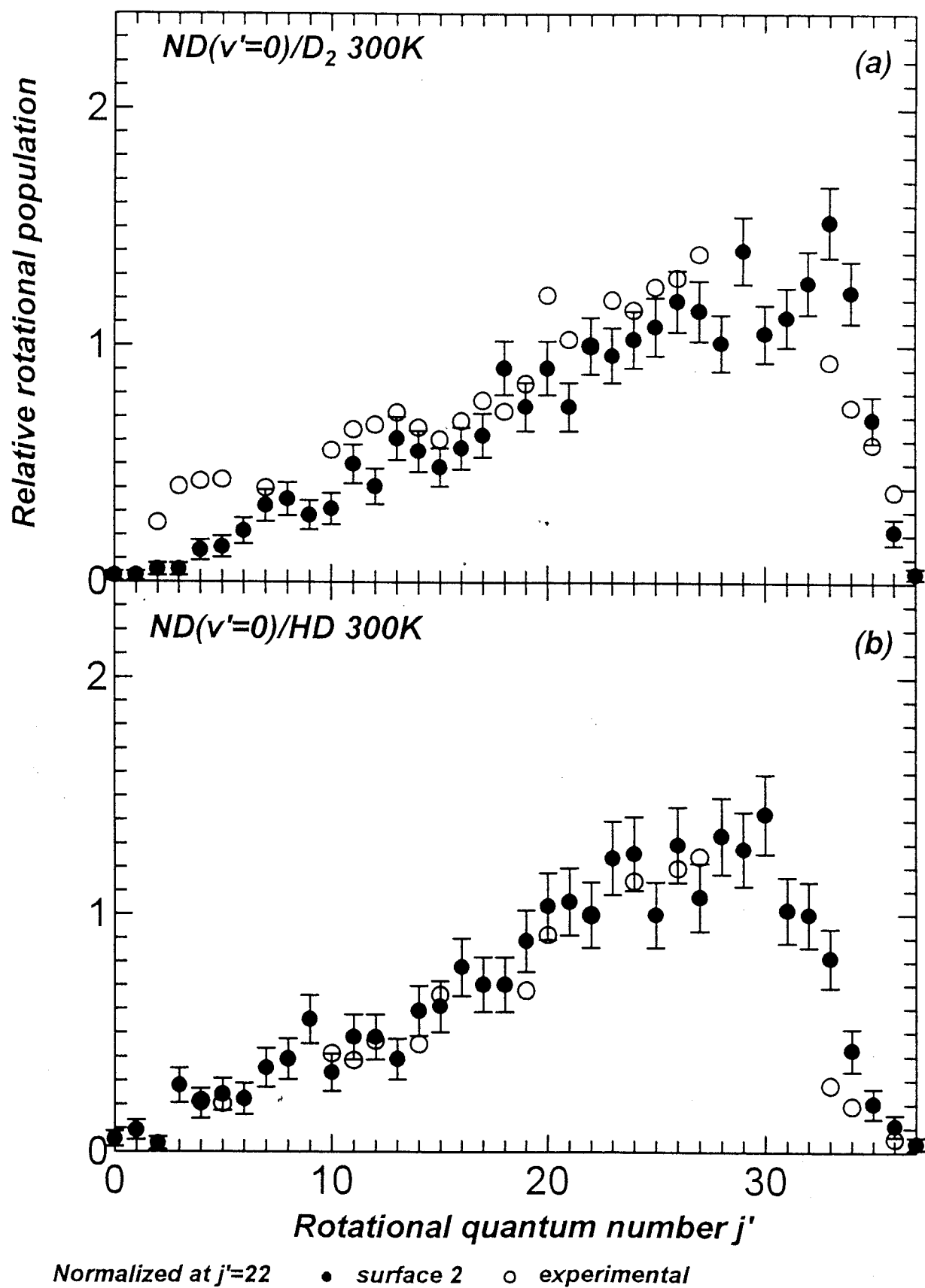
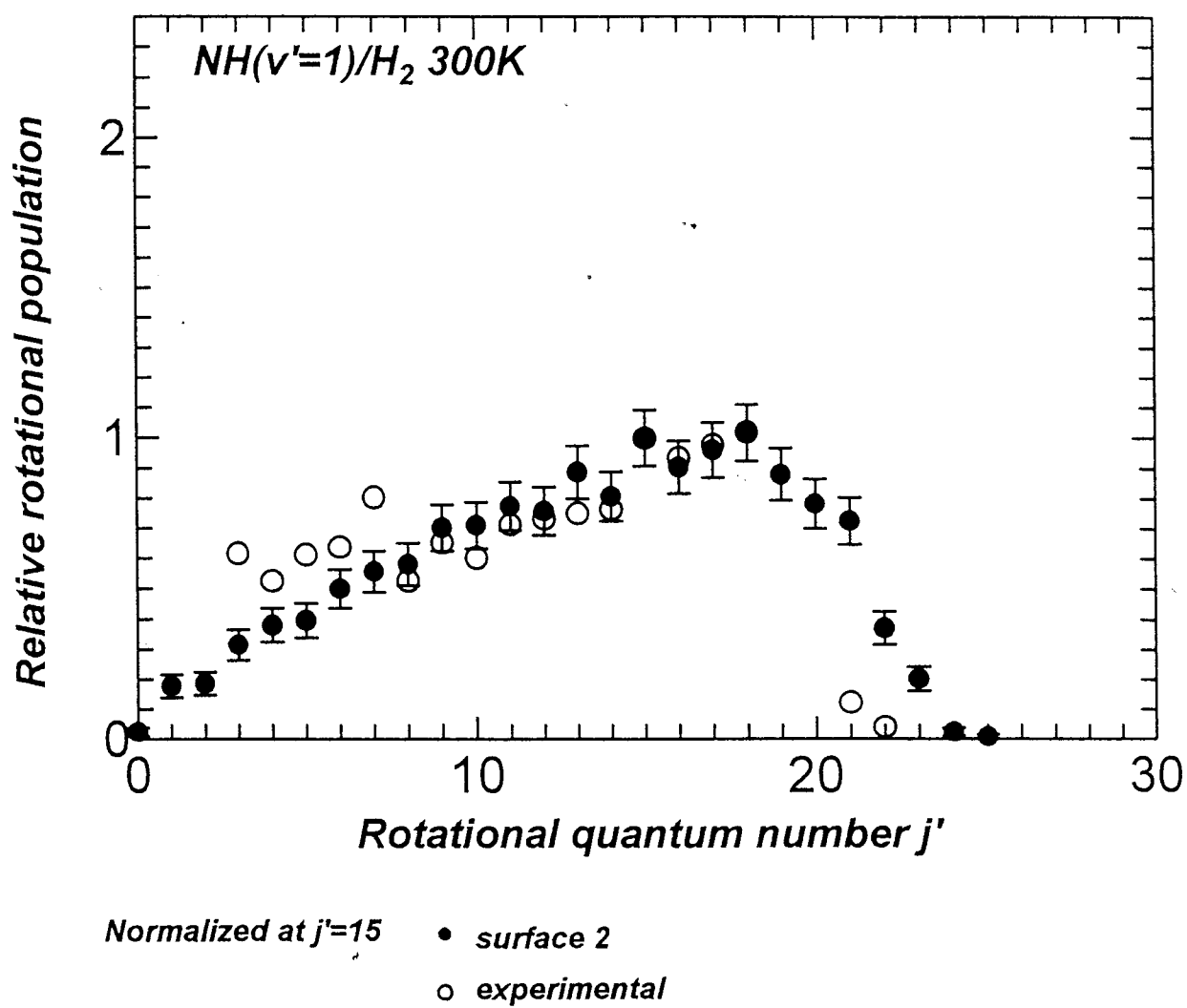
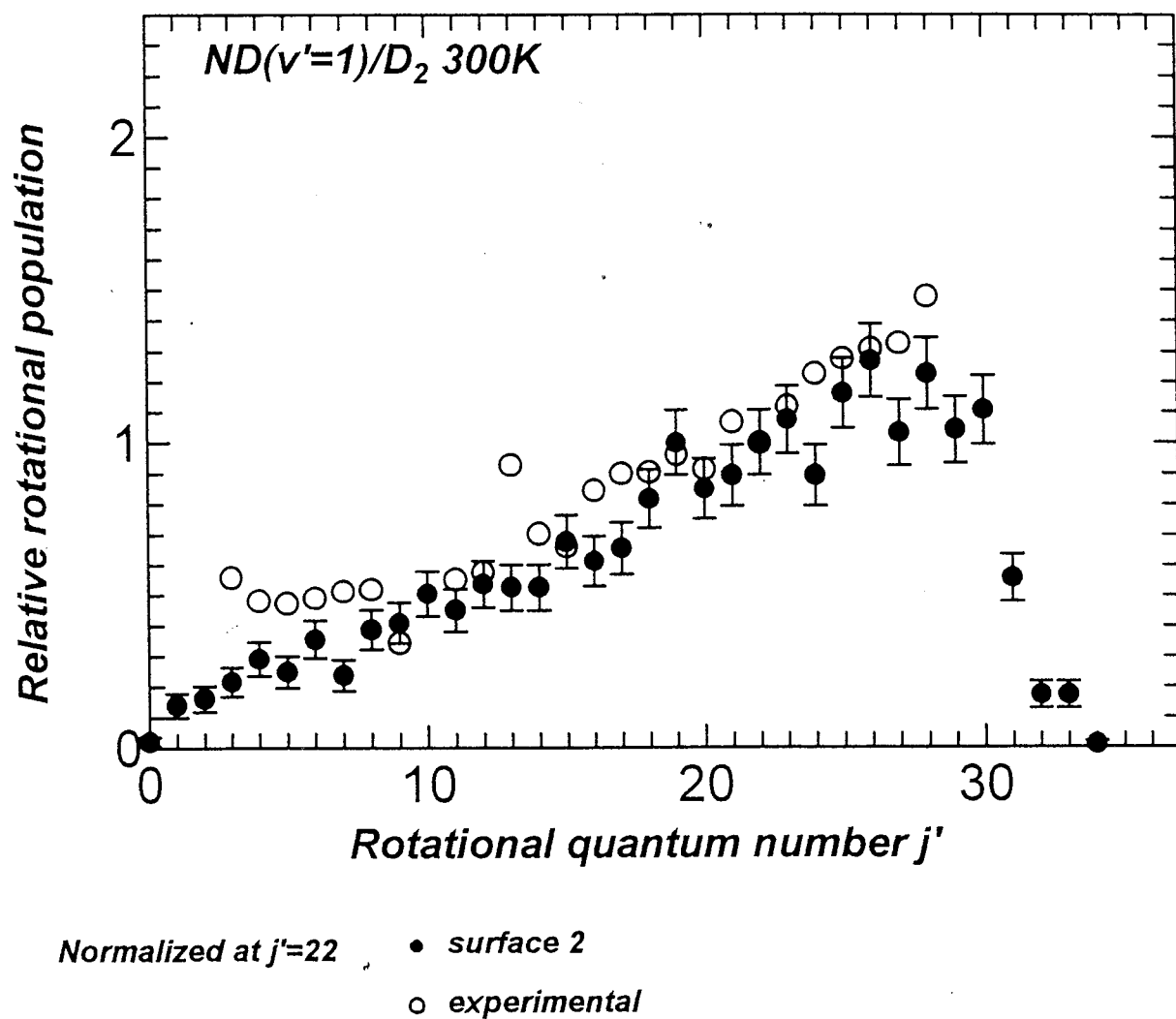
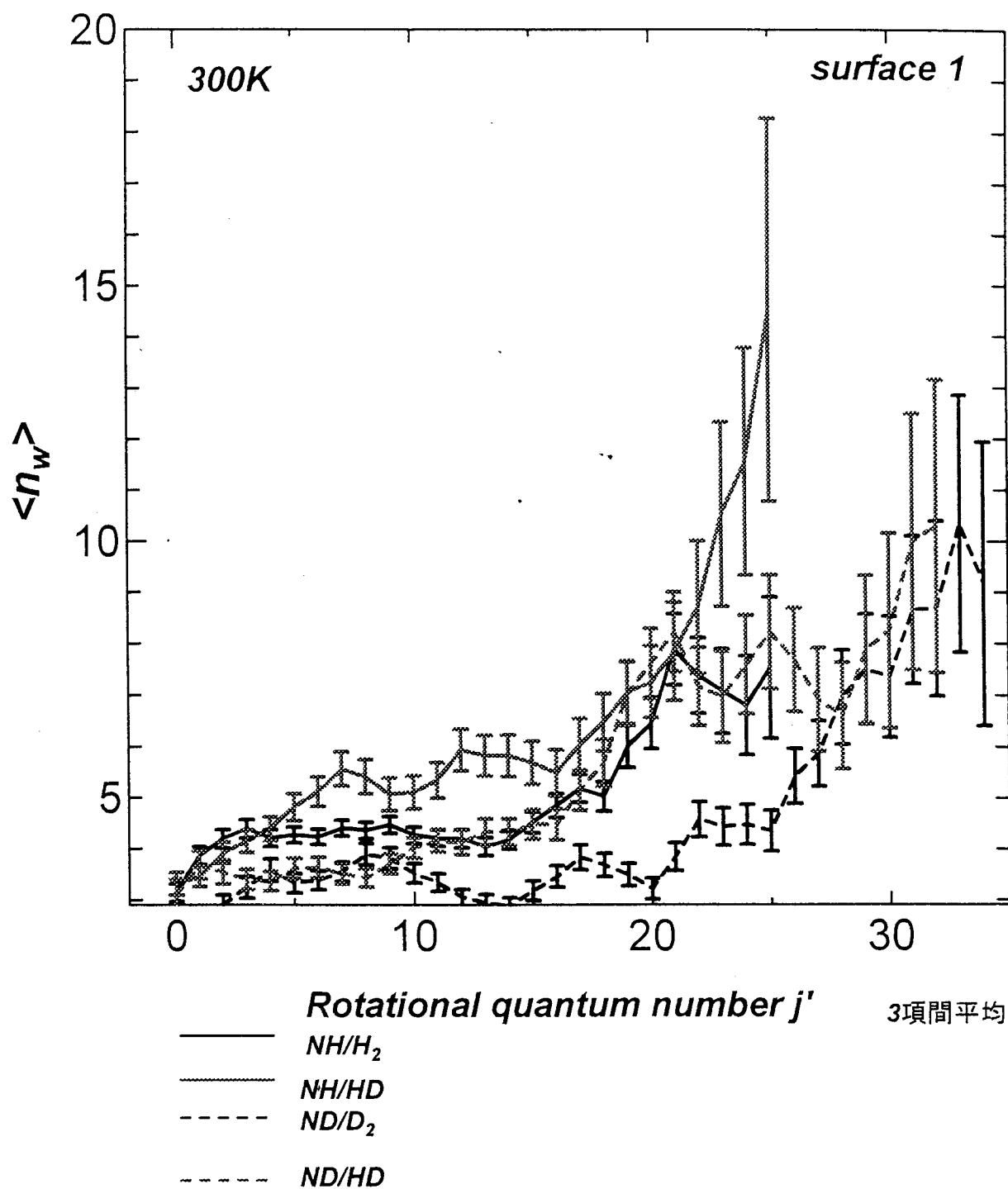
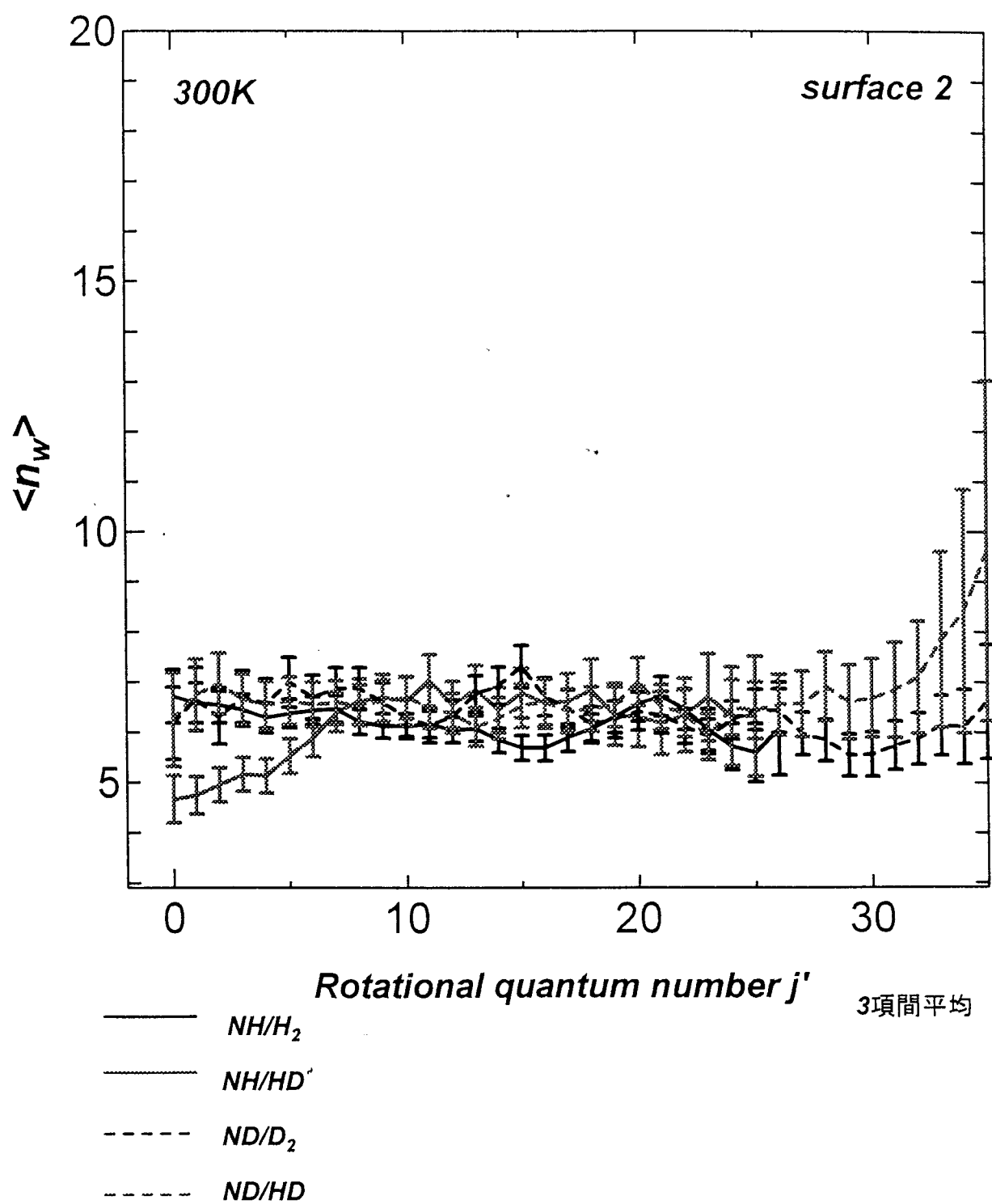


Figure 3.19: surface 2 の 300K における $ND(v'=0)$ 回転分布
 (a) $ND(v'=0)/D_2$ (b) $ND(v'=0)/HD$ 。

Figure 3.20: surface 2 の 300K における $NH(v'=1)/H_2$ 回転分布

Figure 3.21: surface 2 の 300K における $ND(v'=1)/D_2$ 回転分布

Figure 3.22: surface 1 での回転量子数 j' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係

Figure 3.23: surface 2 での回転量子数 j' と $\langle n_w \rangle$ の相関関係

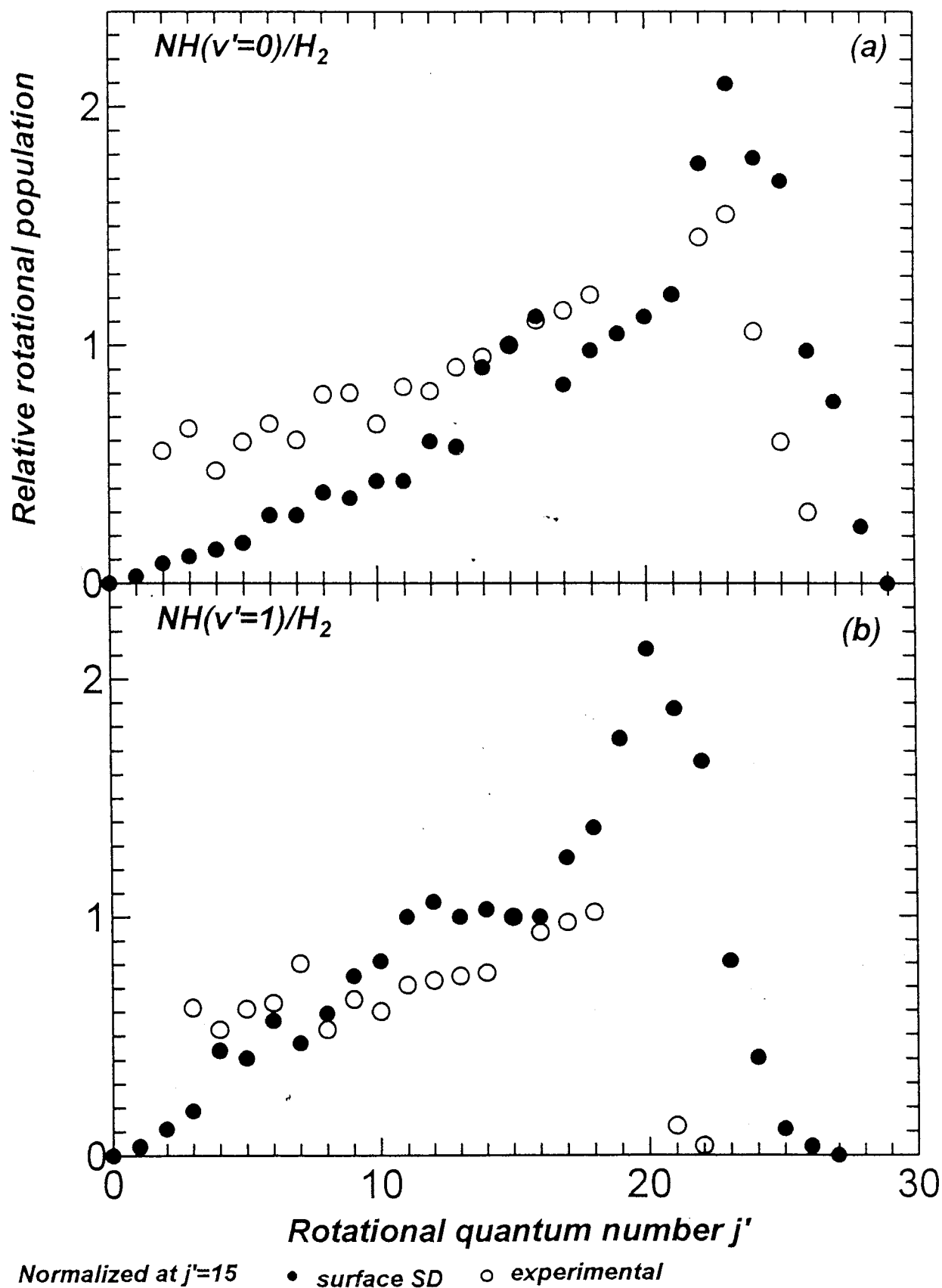
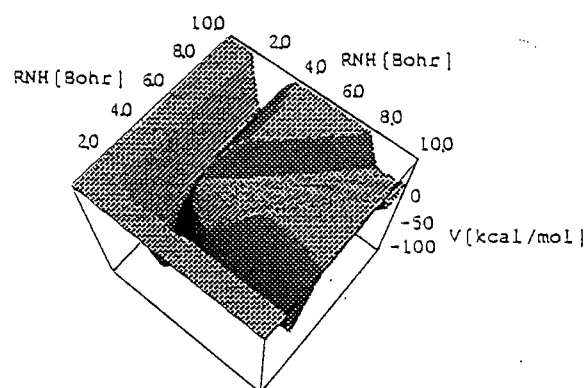
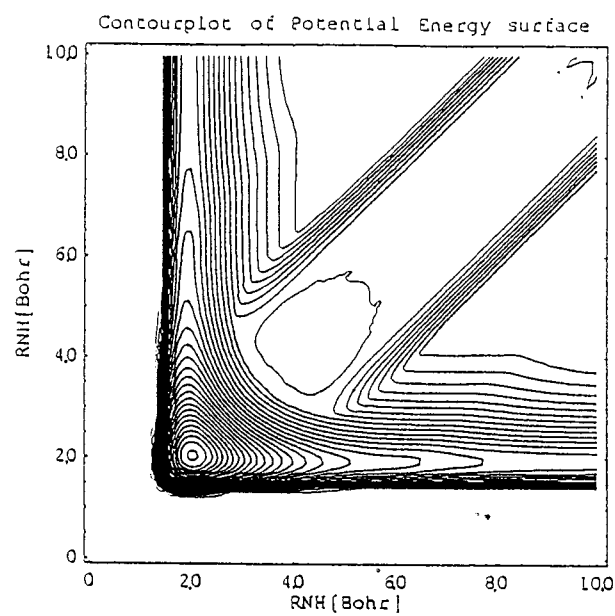
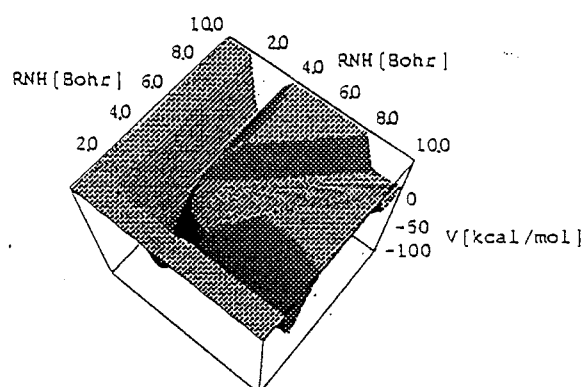
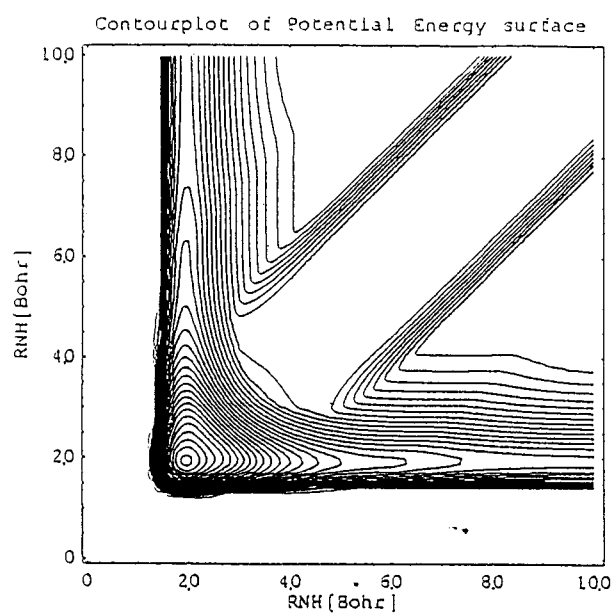


Figure 3.24: surface SD の $NH(v'=0)$ と $NH(v'=1)$ の回転分布
 (a) $NH(v'=0)/H_2$ (b) $NH(v'=1)/H_2$ 。



(* surface 1 *)
(*エネルギー間隔5kcal/mol *)

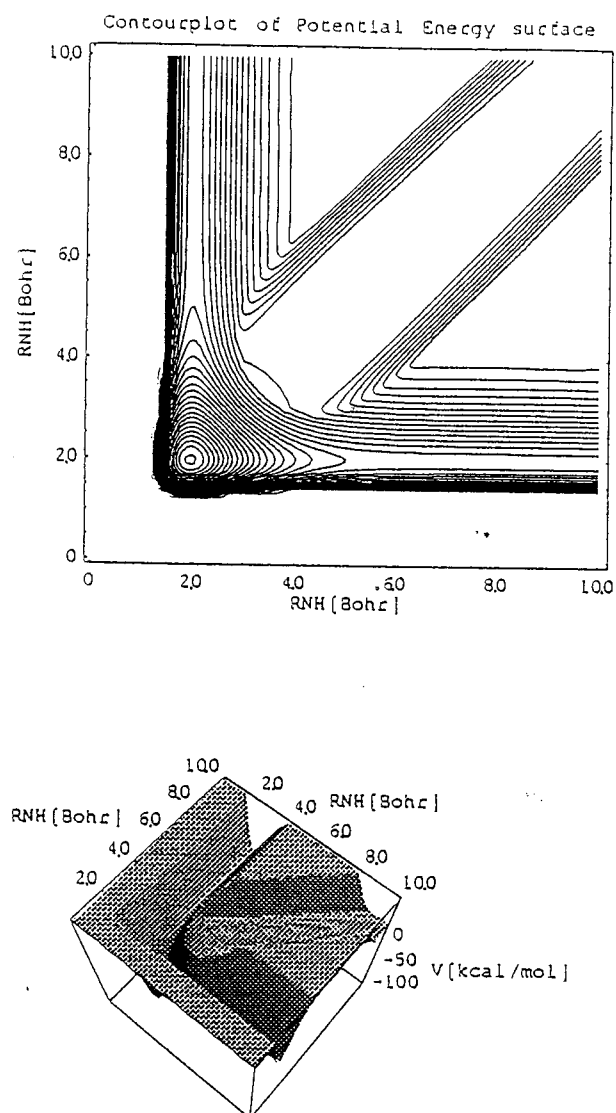
Figure 3.25: surface 1について二つのNH結合とそのなす角HNHを最適化したポテンシャルエネルギー等高線図



(* surface 2 *)

(* エネルギー間隔5kcal/mol *)

Figure 3.26: surface 2について二つのNH結合とそのなす角HNHを最適化したポテンシャルエネルギー等高線図



(* surface SD *)
(* エネルギー間隔5kcal/mol *)

Figure 3.27: surface SD について二つの NH 結合とそのなす角 HNH を最適化したポテンシャルエネルギー等高線図

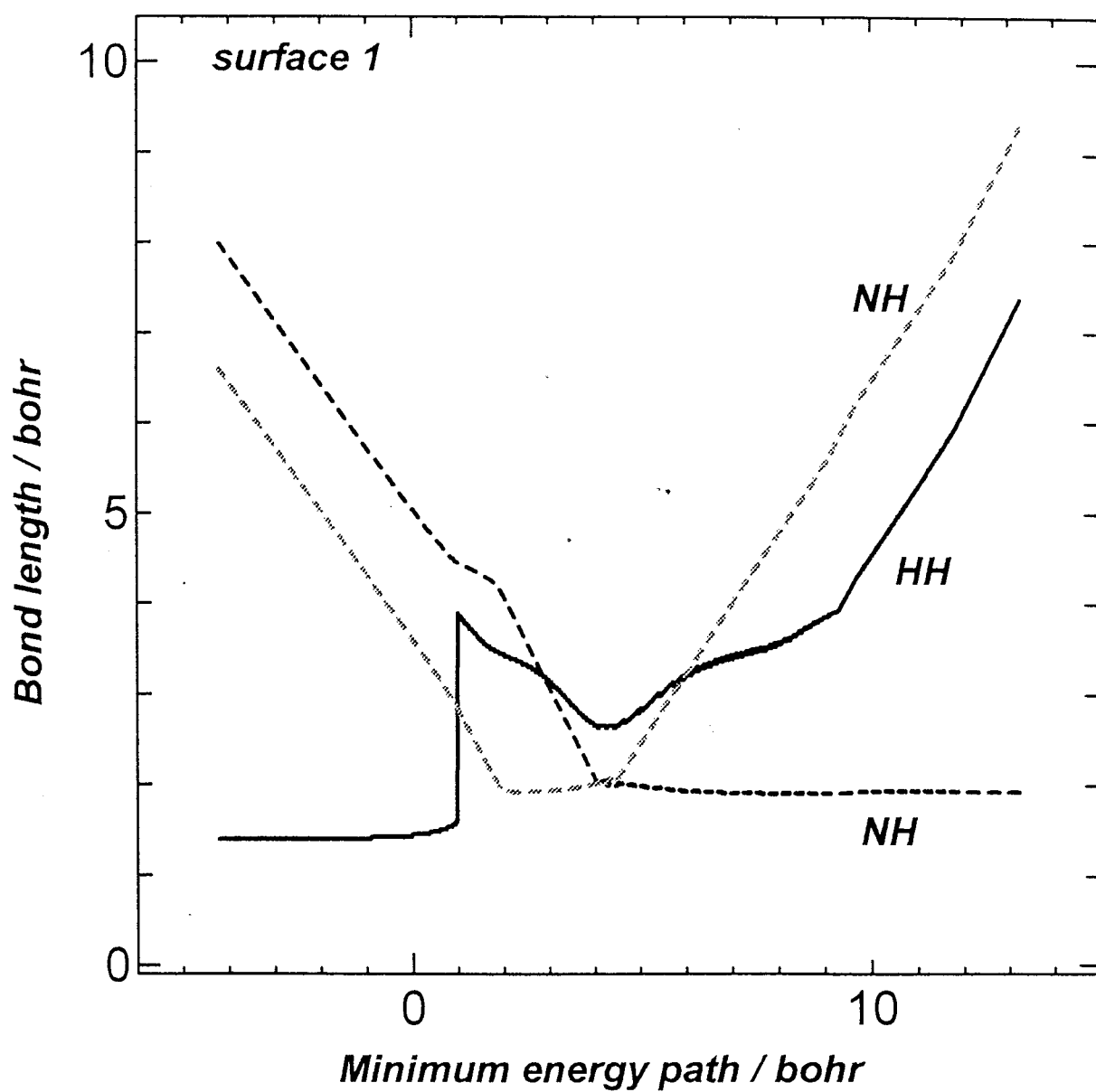


Figure 3.28: surface 1について最小エネルギー経路を辿った時のNH結合とHH結合の変化

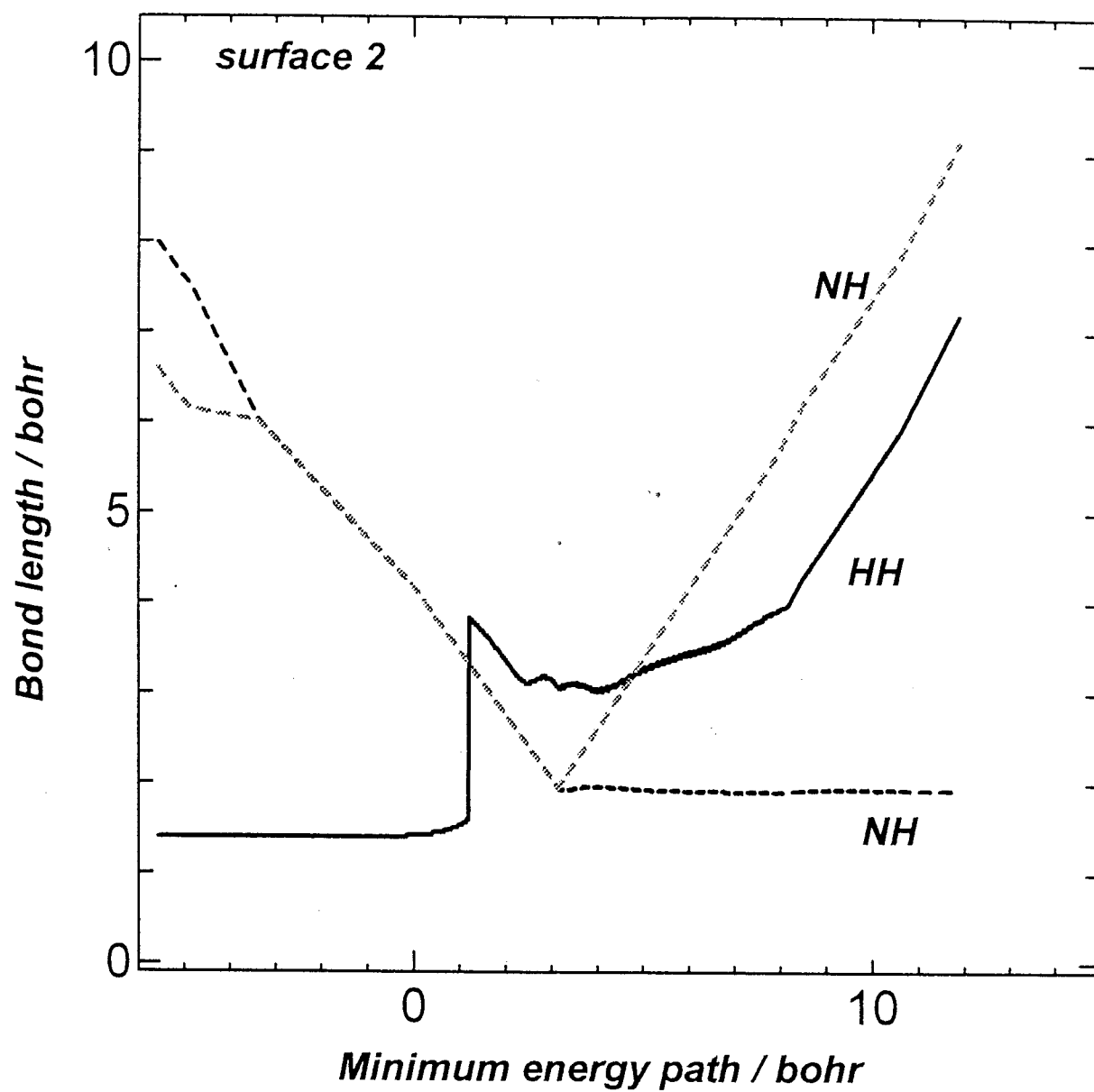


Figure 3.29: surface 2 について最小エネルギー経路を辿った時の NH 結合と HH 結合の変化

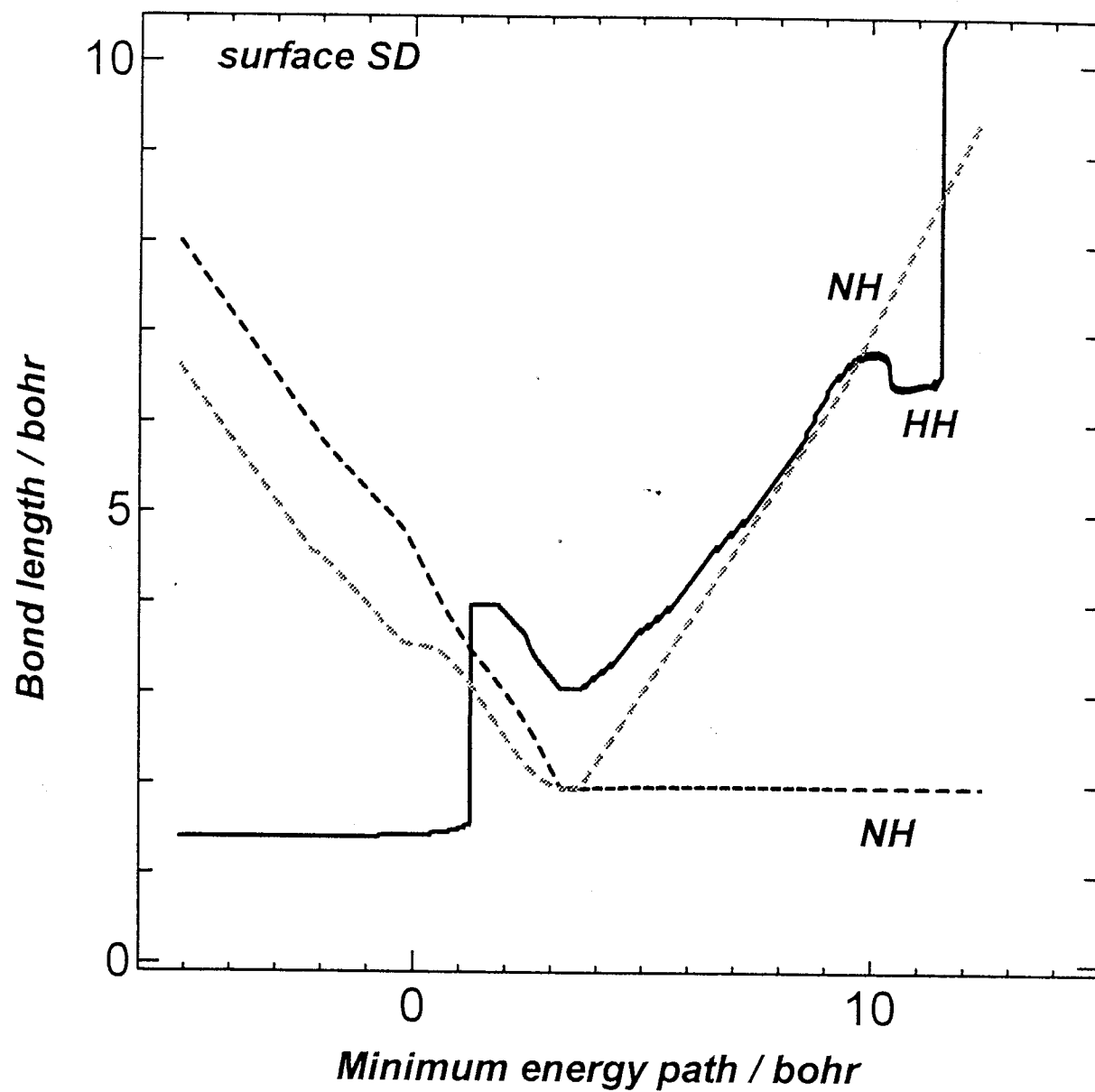


Figure 3.30: surface SDについて最小エネルギー経路を辿った時のNH結合とHH結合の変化

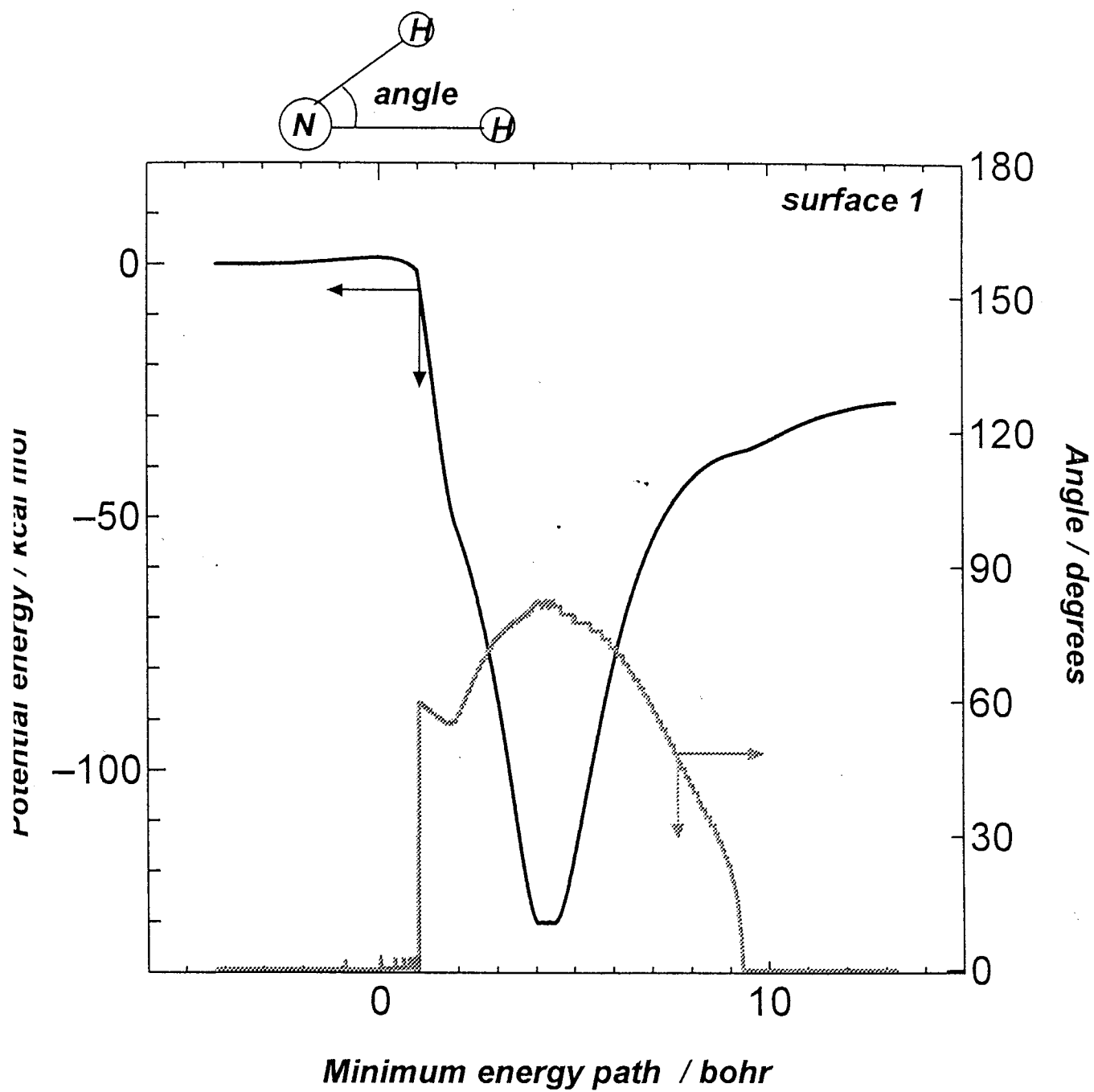


Figure 3.31: surface 1について最小エネルギー経路を辿った時のポテンシャルエネルギーと角HNHの変化

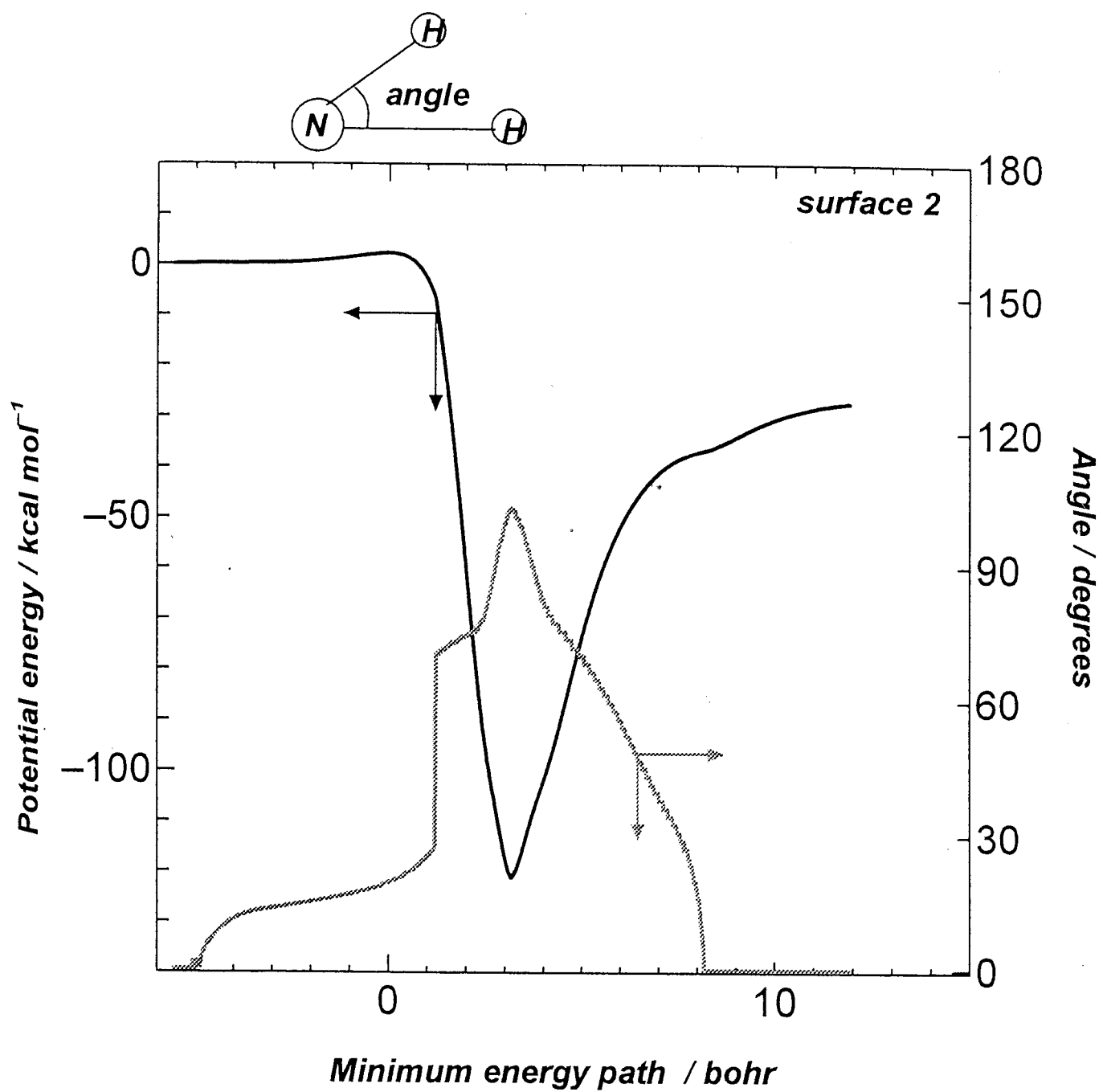


Figure 3.32: surface 2 について最小エネルギー経路を辿った時のポテンシャルエネルギーと角 HNH の変化

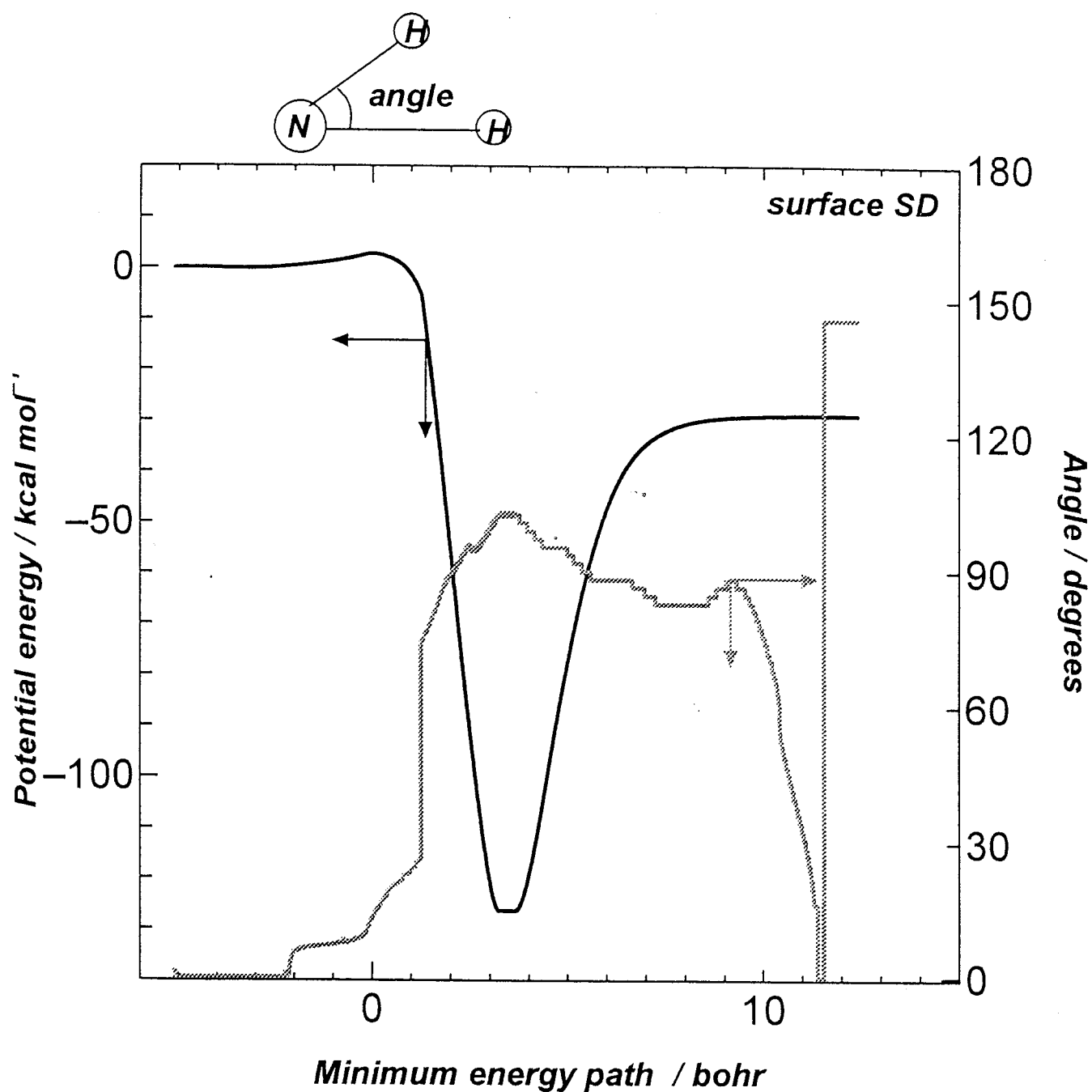


Figure 3.33: surface SD について最小エネルギー経路を辿った時のポテンシャルエネルギーと角 HNH の変化

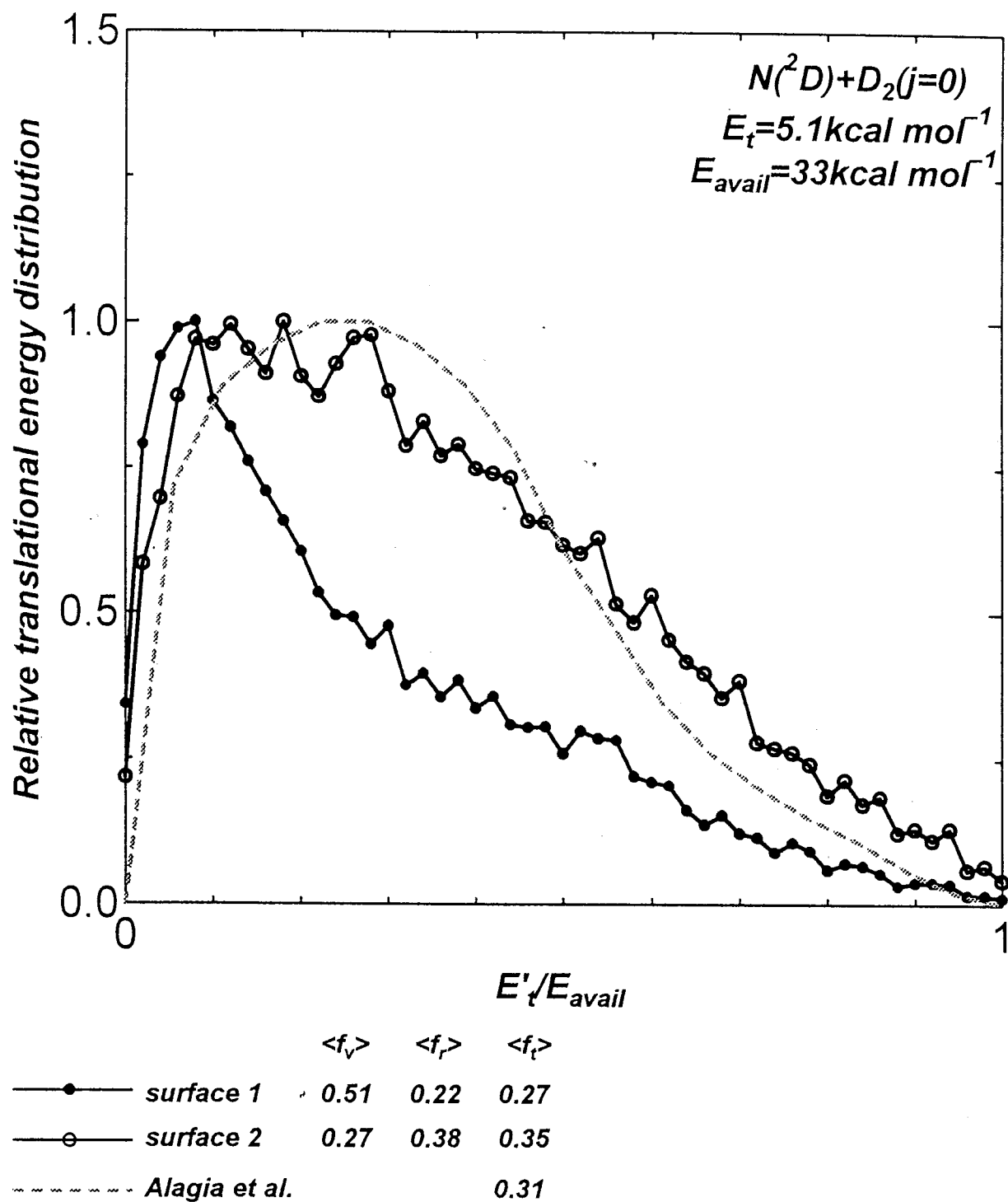


Figure 3.34: $N(^2D)+D_2$ 反応における $E_t=5.1\text{kcal mol}^{-1}$ での生成物の並進エネルギー分布 surface 1, surface 2 及び実験結果との比較。各分布はそれぞれの最大値で規格化されている。

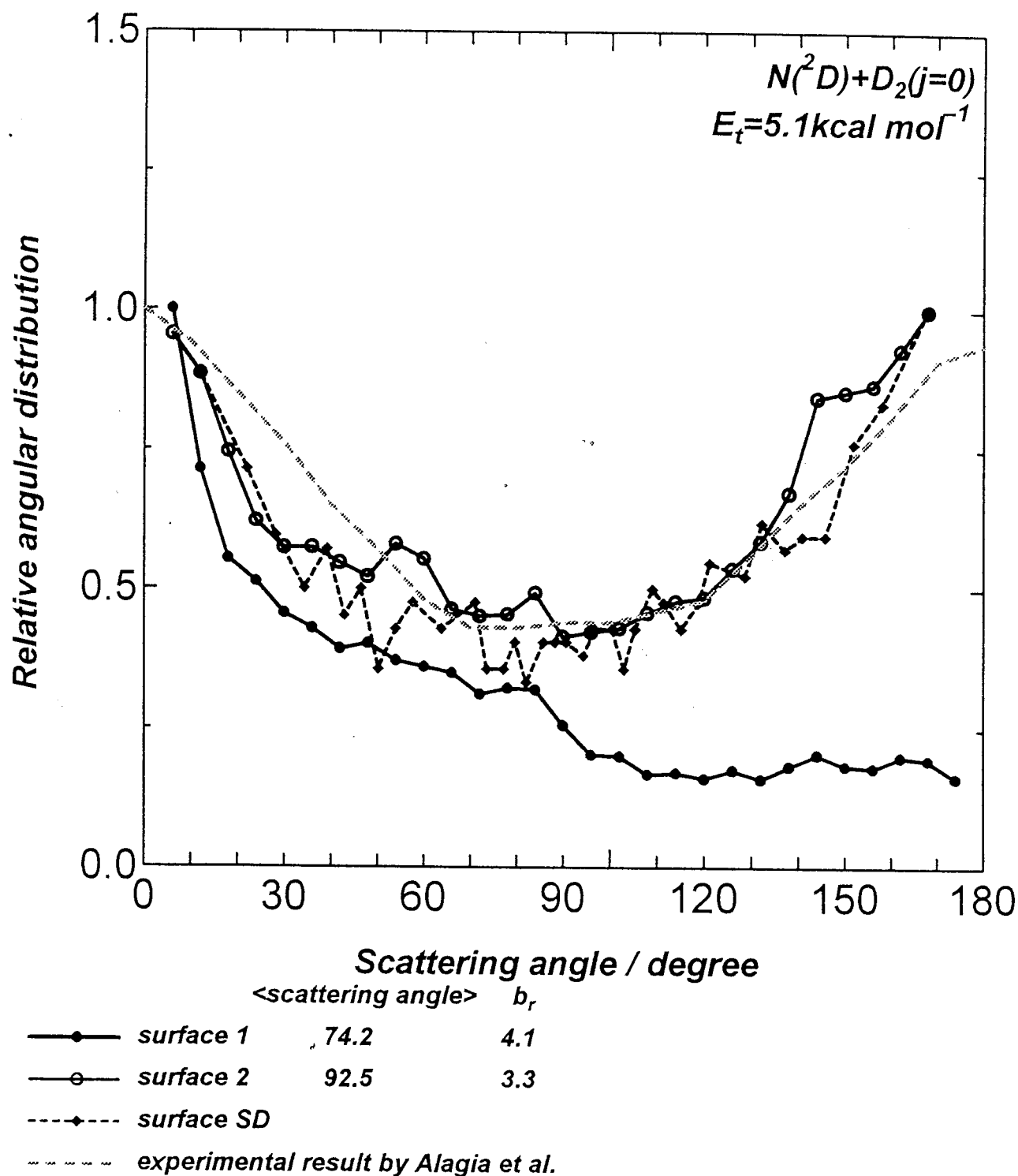


Figure 3.35: $N(^2D)+D_2(v=0, j=0)$ 反応における $E_t=5.1\text{ kcal mol}^{-1}$ での相対散乱角度分布 surface 1, 2 及び SD と実験値との比較。各分布はそれぞれの最大値で規格化されている。

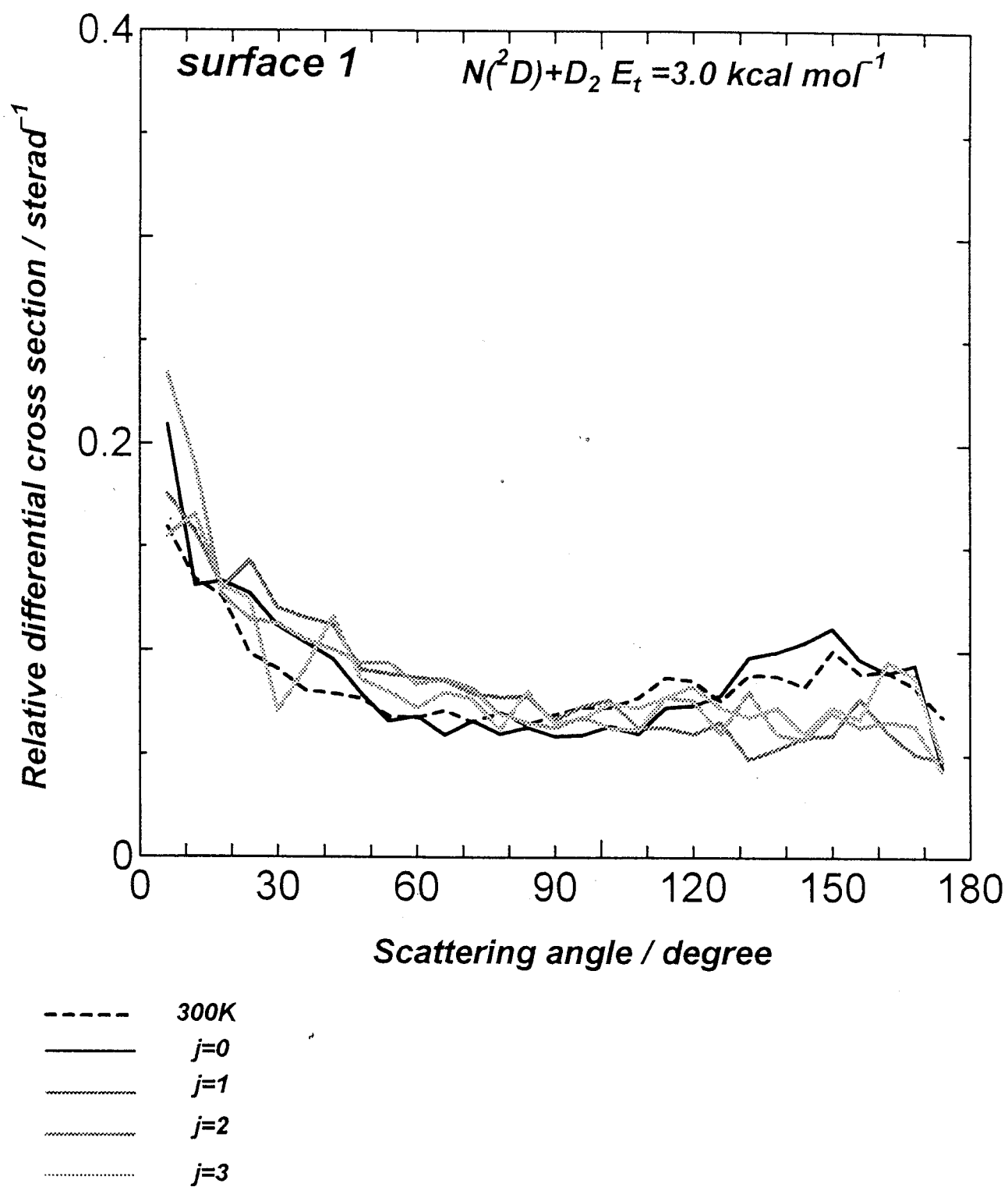


Figure 3.36: surface 1 での相対散乱角度分布の D_2 初期回転量子数 j 依存
初期相対並進エネルギー E_t は $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

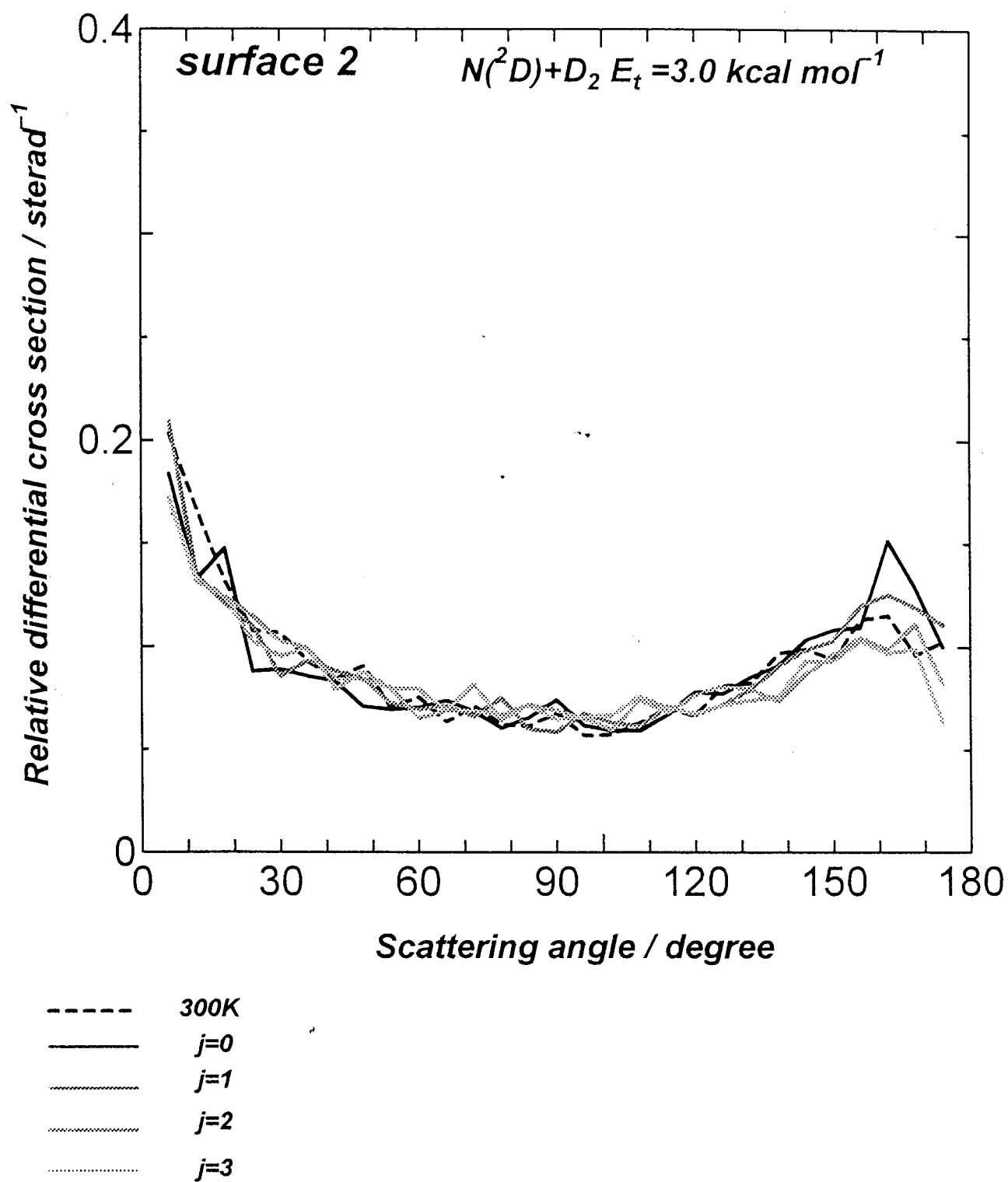


Figure 3.37: surface 2 での相対散乱角度分布の D_2 初期回転量子数 j 依存
初期相対並進エネルギー E_t は $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 。

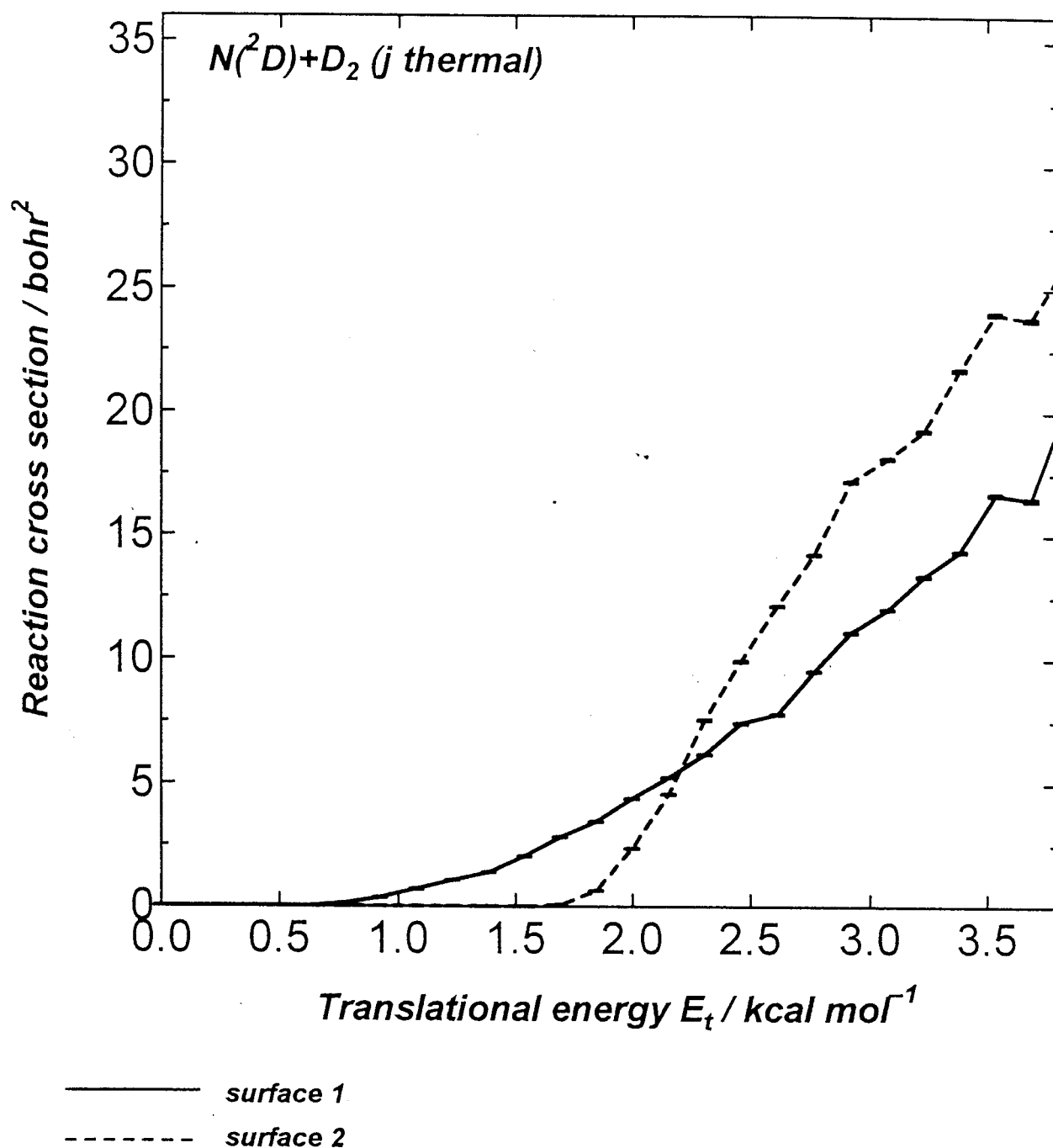


Figure 3.38: surface 1 と 2 での反応断面積の初期相対並進エネルギー依存

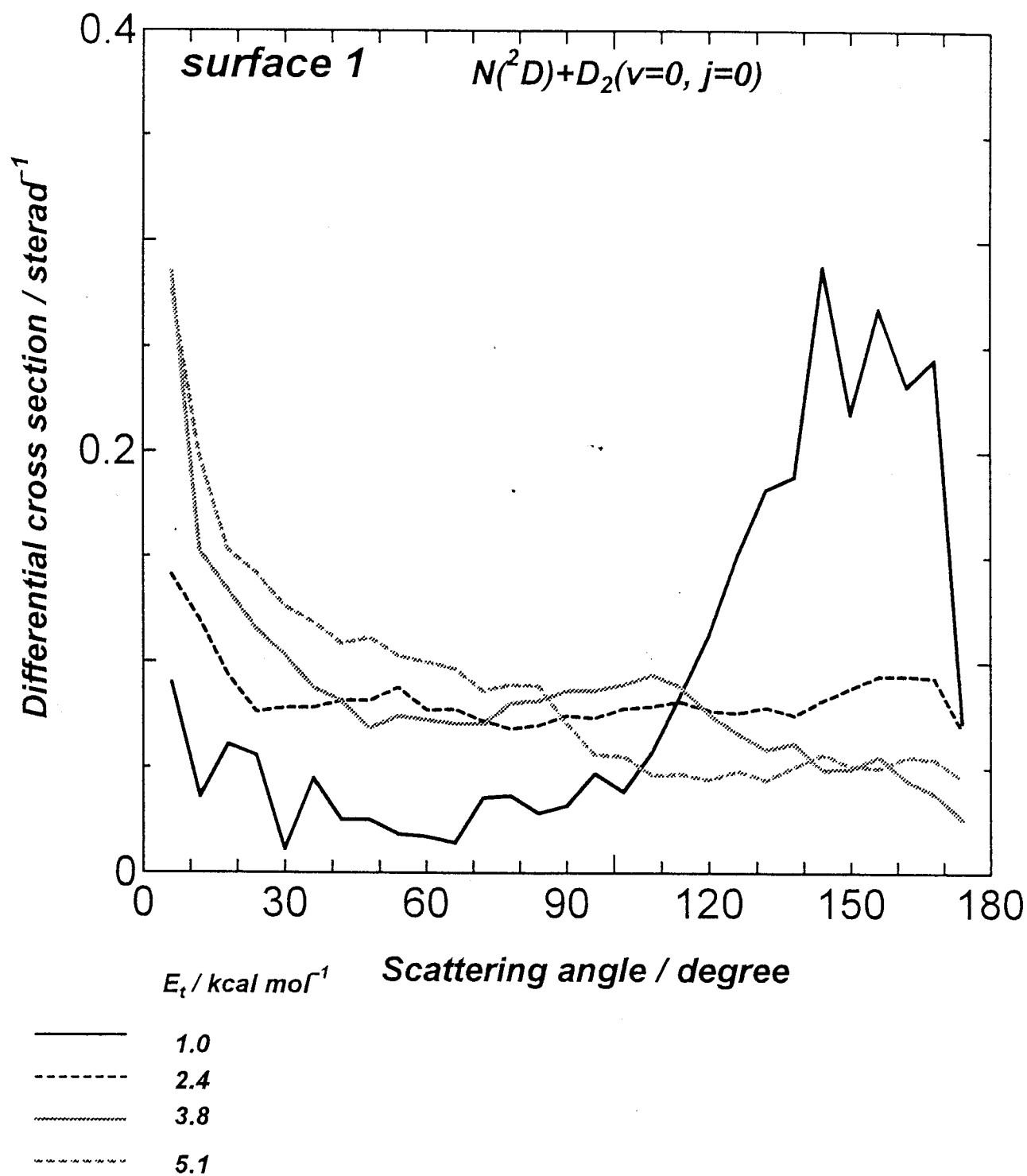


Figure 3.39: surface 1 での初期相対並進エネルギーに対する散乱角度分布

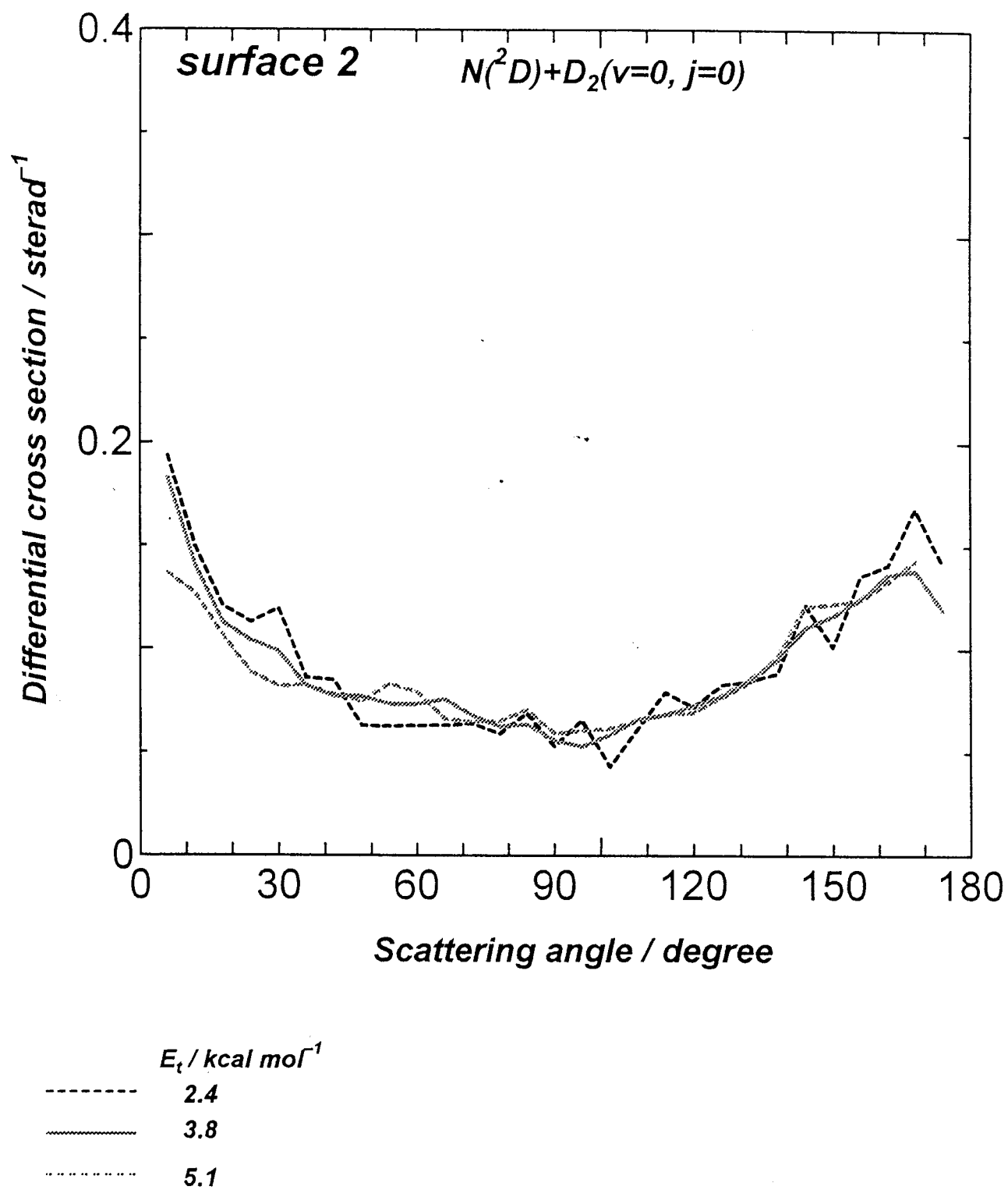


Figure 3.40: surface 2 での初期相対並進エネルギーに対する散乱角度分布

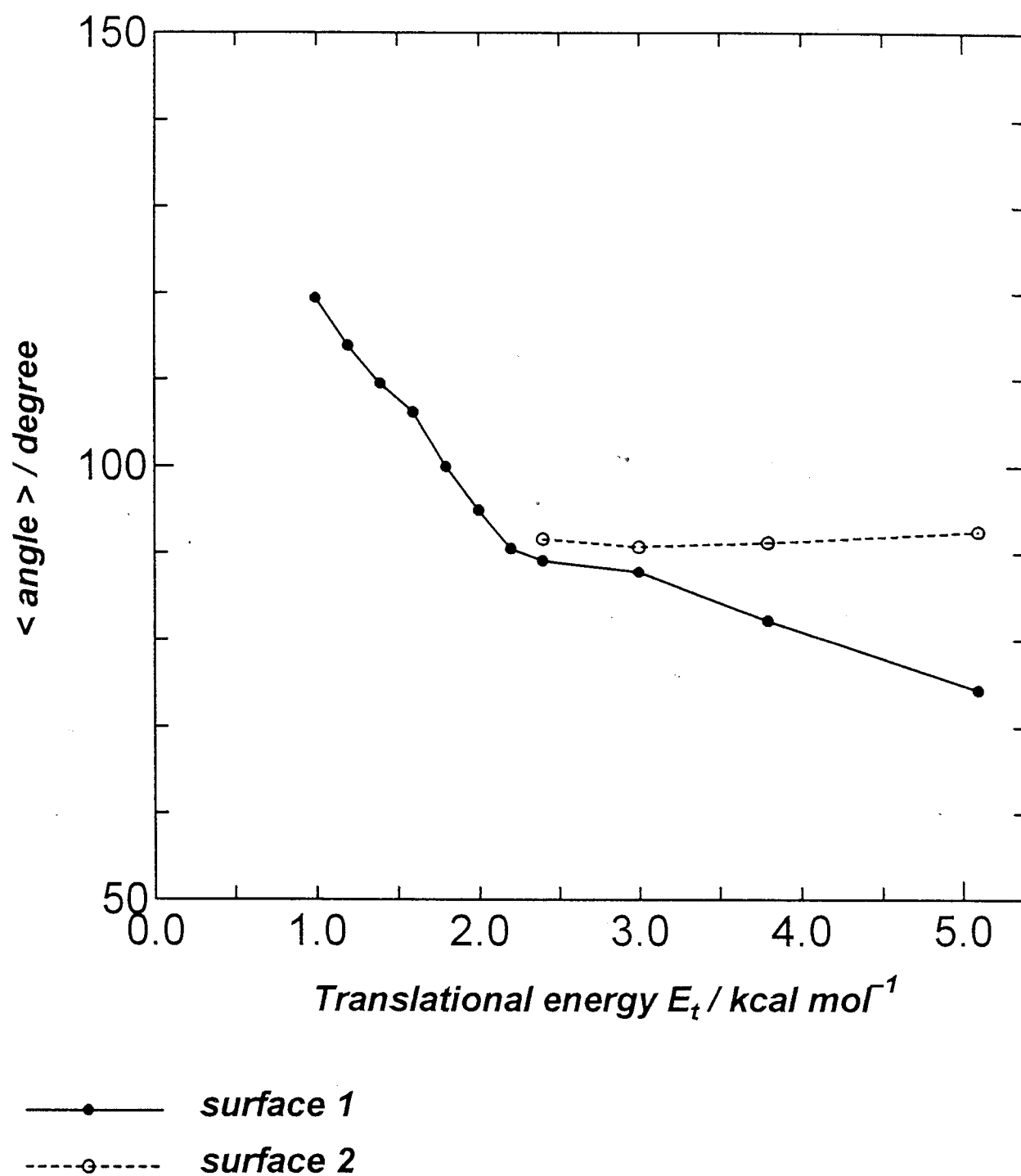


Figure 3.41: surface 1 と 2 での散乱角度の平均値の初期相対並進エネルギー依存

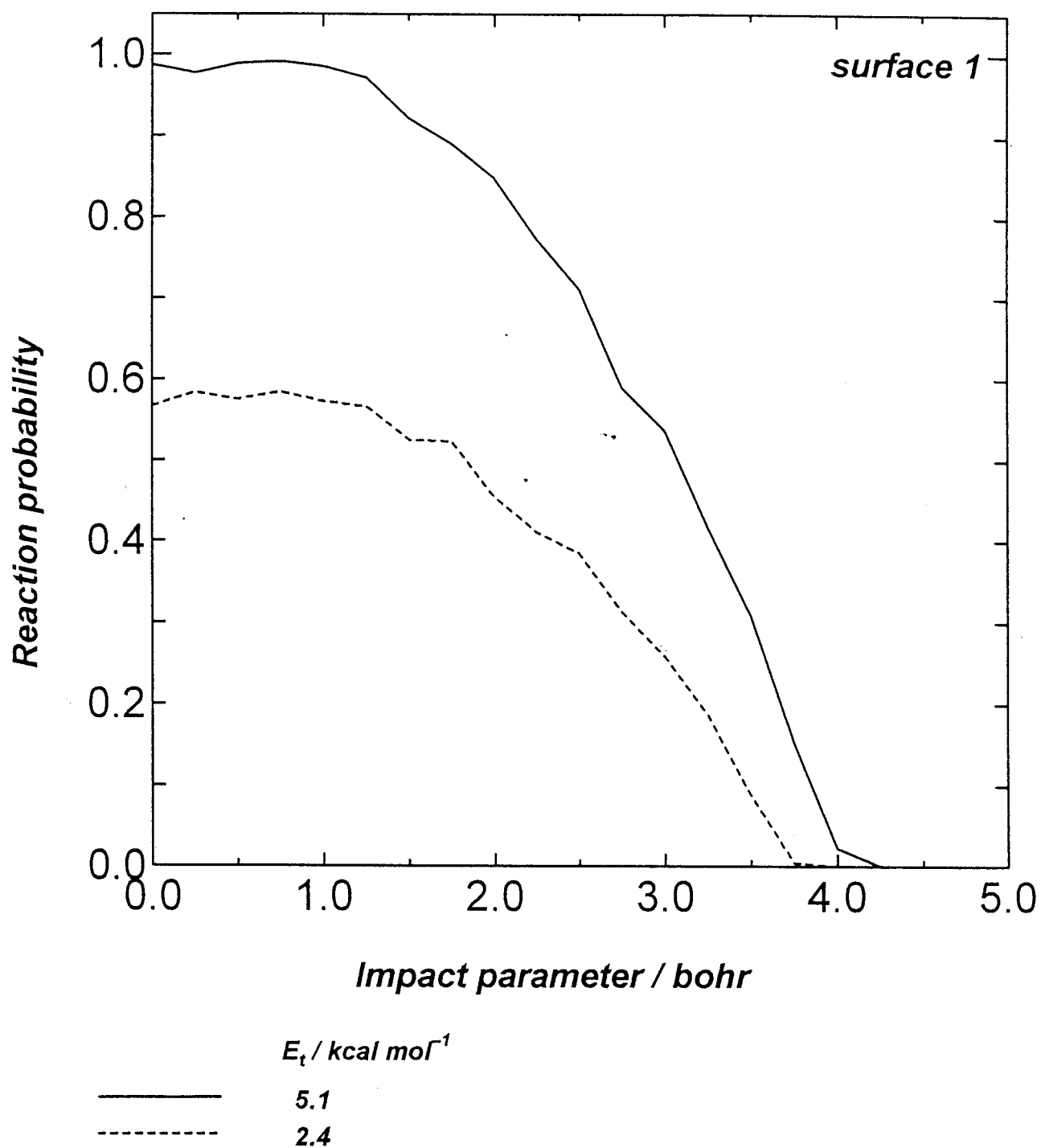


Figure 3.42: surface 1 の opacity function
初期相対並進エネルギー E_t は 2.4 と 5.1 kcal mol⁻¹。

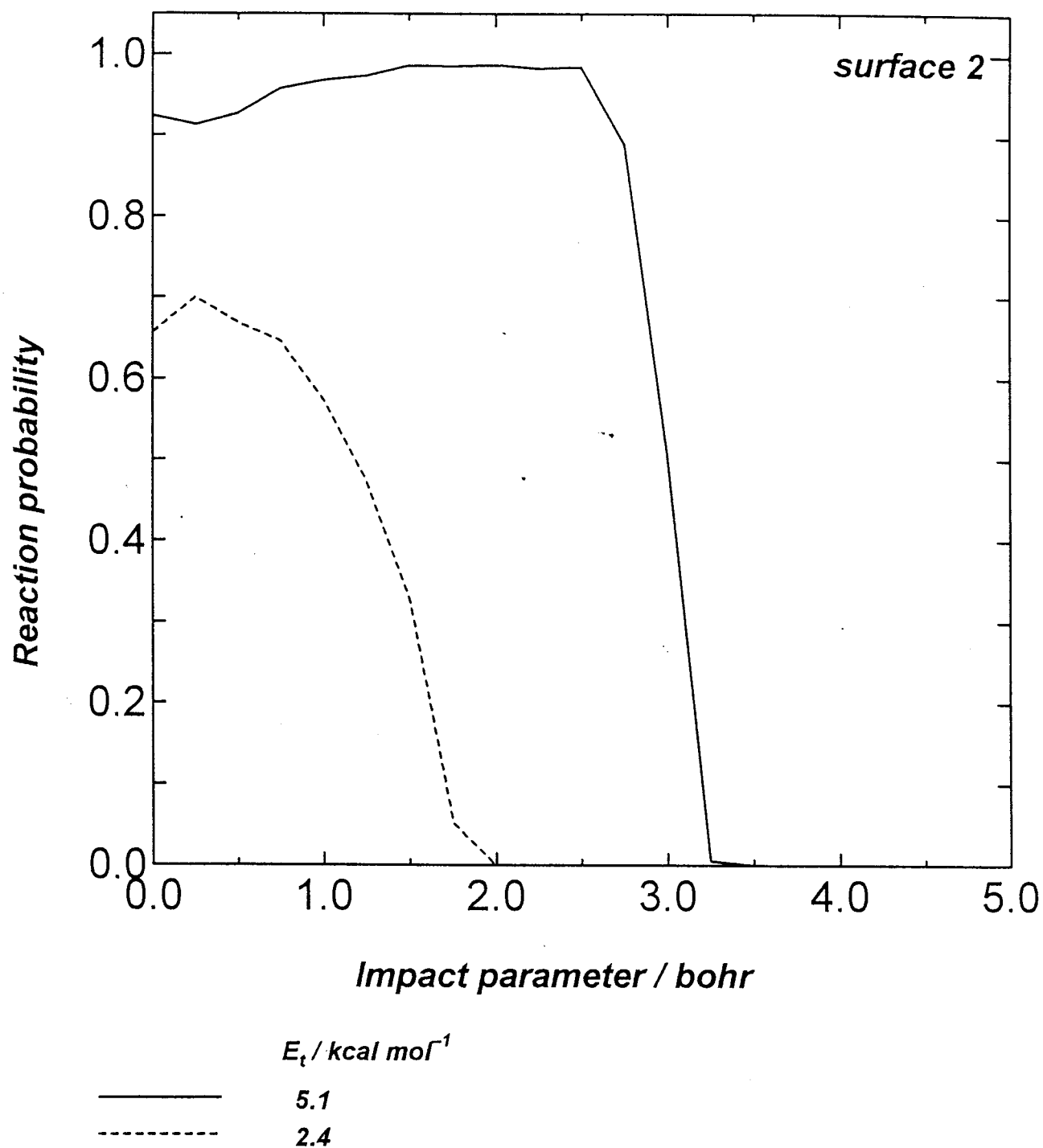


Figure 3.43: surface 2 の opacity function
初期相対並進エネルギー E_t は 2.4 と 5.1 kcal mol⁻¹。

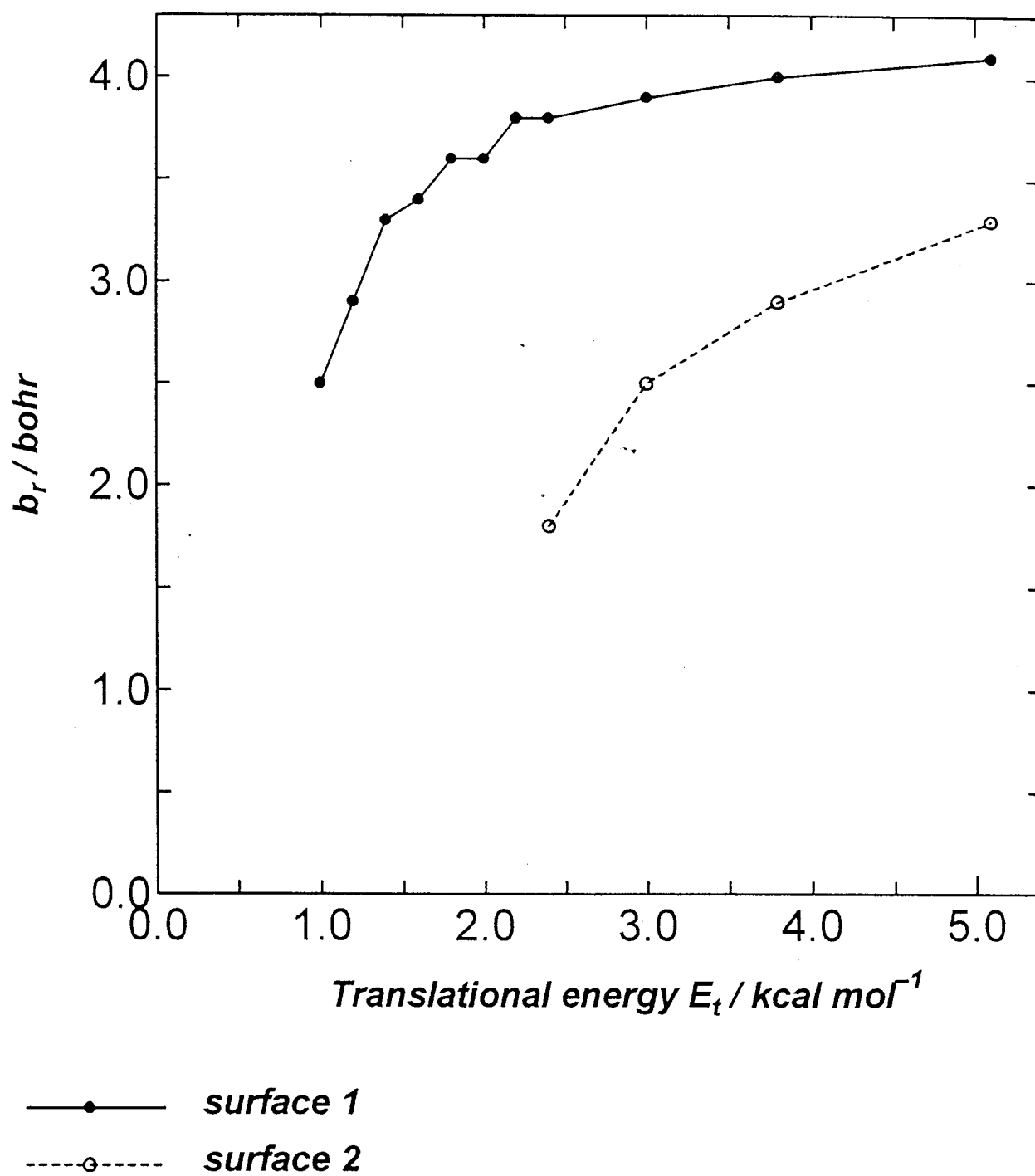
Figure 3.44: surface 1 と 2 での b_r の初期相対並進エネルギー依存

Table 3.1: surface 1 と 2 の各温度における反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D)+H_2$

	k(T)					A	Ea
	300K	270K	243K	229K	213K		
surface 1	2.90 (0.04)	2.28 (0.15)	1.64 (0.12)	1.51 (0.07)	1.33 (0.07)	2.31 (0.41)	1.24 (0.09)
surface 2	2.62 (0.04)	1.77 (0.08)	1.18 (0.06)	0.93 (0.06)	0.68 (0.05)	7.45 (0.41)	2.00 (0.03)
surface SD	1.0	0.61	0.38	0.28	0.19	6.0	2.5
experiment (1)	2.44	1.67	1.39	0.95	0.65	4.59 (1.44)	1.75 (0.71)
experiment (2)	2.28 (0.23)						

$k(T)/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_a/\text{kcal mol}^{-1}$

Number in parentheses are the standard error. (1) experimental results by Suzuki et al[156]. (2) experimental result by Umemoto et al. $295\text{K} \pm 2$ [162].

Table 3.2: surface 1 と 2 の各温度における反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D)+D_2$

	k(T)					A	Ea
	300K	270K	243K	229K	213K		
surface 1	1.60 (0.09)	1.30 (0.10)	0.97 (0.07)	0.84 (0.09)	0.72 (0.05)	1.19 (0.13)	1.20 (0.05)
surface 2	1.46 (0.02)	0.99 (0.05)	0.66 (0.04)	0.52 (0.04)	0.35 (0.03)	4.40 (0.25)	2.03 (0.03)
surface SD	0.56	0.34	0.20	0.15	0.098	3.7	2.5
experiment (1)	1.37 ^a	1.12	0.80	0.53	0.37	3.90 (1.22)	1.92 (0.71)
experiment (2)	1.37 (0.19)						

$k(T)/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_a/\text{kcal mol}^{-1}$

Number in parentheses are the standard error. (1) experimental results by Suzuki et al[156].

^a 291K. (2) experimental result by Umemoto et al. 295K $\pm$ 2[162].

Table 3.3: surface 1, 2 及び SD の product vibrational branching ratio

	surface 1	surface 2	surface SD	experiment
NH($v' = 1$)/NH($v' = 0$)	1.70	1.10	0.83	0.9 ± 0.1 ^a 0.8 ± 0.1 ^b 2.07 ^c
ND($v' = 1$)/ND($v' = 0$)	1.67	1.09	0.86	1.0 ± 0.2 ^a 1.0 ± 0.1 ^b

^a The experimental result by Umemoto and co-workers[159]. ^b The experimental result by Umemoto and co-workers[160]. ^c The experimental result by Dodd et al.[155]

Table 3.4: surface 1 と 2 の 300k での反応速度定数と reaction branching ratio と product vibrational branching ratio

	$k(300\text{K})$	$(k_{ND}/k_{NH})_{all \nu'}$	$(k_{ND}/k_{NH})_{\nu'=0}$	$\frac{NH(\nu'=1)}{NH(\nu'=0)}$	$\frac{ND(\nu'=1)}{ND(\nu'=0)}$
surface 1	2.30 ± 0.02	1.1	0.3	0.9	2.0
surface 2	1.98 ± 0.02	1.4	1.0	1.1	1.2
experimental	1.83 ± 0.12^a		1.5 ± 0.1^b	$\sim 1^b$	$\sim 1^b$

$k/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$. ^a experimental result by Umemoto et al.[162] 295K $\pm$ 2. ^b experimental results by Umemoto et al.[161]

4

量子波束計算

4.1 計算手法

A+BC 反応系の 3 原子分子反応 (A, B 及び C は原子) では、BC 分子に対する A 原子の並進運動、BC 分子の振動と回転角運動量 j 及び全角運動量 J という物理量で反応が区別される。これらの物理量を示す座標系でハミルトニアンを記述し、そのハミルトニアン固有関数である波動関数で反応の様子をあらわすことが可能である。温度平衡になっている状態の BC 分子のとりうる振動量子数 v と回転量子数 j の値は Boltzmann 分布によって定まる。1 量子数の間隔の比較的大きい H_2 分子の場合には、室温近辺 ($\sim 300K$) の温度では、振動量子数 v と回転量子数 j の値はそれぞれ $v=0$ と $j=0, 1, 2, 3$ までとればよい。全角運動量量子数 J は反応の遠心力バリアーに相当する量であり、 J の値が大きくなると反応が起こりにくくなり、ある程度の大きさ以上の J では反応がほとんど起こらなくなる。 $O(^1D) + H_2$ 分子の反応の場合、その J の値はおおよそ 50 と報告されている [175]。各 J の値について波動方程式を解くのは莫大な時間がかかり現実的ではない。そこで、 $J=0$ の波動方程式を計算して $J>0$ の結果については近似計算を用いることにする。この近似計算についてはこの節の後で述べる。

A+BC 反応系のハミルトニアン (Hamiltonian) はヤコビ座標 (Jacobi coordinate) 系を用いて表すのが便利である [112][114][122]。ヤコビ座標系では B 原子から C 原子へのベクトルを r 、BC 分子の重心から A 原子へのベクトルを R とする。ヤコビ座標系での全軌道角運

動量 $J=0$ のハミルトニアン H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_{A,BC} R^2} + \frac{1}{\mu_{BC} r^2} \right) \hat{j}^2 + V(R, r, \theta) \quad (4.1)$$

と書くことができる。ここで $\hbar$ はプランク定数を 2π で割った定数である。 $\mu_{A,BC}$ と μ_{BC} は換算質量を示し、A、B 及び C 原子の質量をそれぞれ m_A 、 m_B 及び m_C とすると

$$\mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (4.2)$$

及び

$$\mu_{A,BC} = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (4.3)$$

である。 θ は $\mathbf{r}$ ベクトルと $\mathbf{R}$ ベクトルのなす角で $\theta = \mathbf{r} \cdot \mathbf{R} / rR$ である。 $\hat{j}^2$ は BC 分子の回転角運動量を示すオペレーターで

$$\hat{j}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (4.4)$$

である。(4.1) 式のハミルトニアンを用いて時間依存の Schrödinger 方程式は次式のように書くことができる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = H\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (4.5)$$

Φ は空間座標 $\mathbf{R}$, $\mathbf{r}$ と時刻 t に依存する波動関数 (波束) を表している。(4.5) 式の形式解は微小時刻 dt において

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t + dt) = e^{-iHdt/\hbar} \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (4.6)$$

と表される。つまり、時刻 t における波束 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ にオペレーター $e^{-iHdt/\hbar}$ を作用させることによって、時刻 $t+dt$ の波束 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, dt)$ が得られることとなる。この作用を繰り返し行うことによって $t=0$ から計算に必要とされる任意の時刻 t_{max} までの波動関数を逐次得ることができる。

本計算では、時刻 $t=0$ での A+BC 系の初期波束 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0)$ を次式で与えた:

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) = F(R, t=0) \psi_v \psi_j \quad (4.7)$$

ψ_v 及び ψ_j はそれぞれ BC 分子の振動の波動関数及び回転の波動関数を示す。 $F(R, t=0)$ は A+BC 系の並進の波動関数でガウス波束を用いた。

$$F(R, t=0) = (2\pi\beta)^{-1/4} e^{-(R-R_0)^2/4\beta} e^{iP_0 R/\hbar} \quad (4.8)$$

ここで、 β は波束の幅を示し、 R_0 と P_0 はそれぞれ波束の初期の位置と初期の運動量を示している。初期の運動量 P_0 は初期相対並進エネルギー E_t と $E_t = P_0^2/2\mu_{A,BC}$ の関係がある。

この初期波束を用いて数値計算をするためには、空間座標を微小なグリッド $d\mathbf{R}d\mathbf{r}$ に分割して、各グリッドで $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0)$ にオペレーター $e^{-iHdt/\hbar}$ を作用させる。オペレーター $e^{-iHdt/\hbar}$ を数値計算に適するように近似するにはいくつかの方法があるが、本研究では Tal-Ezer と Kosloff の方法を使用する [113]。この方法によると、オペレーター e^X は次式のようにチェビシェフ (Chebychev) 多項式 $p_k(X)$ で展開される。

$$e^X = \sum_{k=0}^K a_k p_k(X), \quad X = -iHdt/\hbar s \quad (4.9)$$

$p_k(X)$ は漸化式

$$p_k(X) = 2Xp_{k-1}(X) + p_{k-2}(X) \quad (4.10)$$

$$p_0(X) = 1, p_1(X) = X$$

を満たしている。(4.9) 式中の K 、 a_k 及び s はそれぞれ展開の次数、展開係数及びスケーリング定数 (scaling factor) である。展開係数 a_k は次式で与えられる:

$$a_k = e^{i(s+V_{min})} C_k J_k(s) (k=1 \text{ のとき } C_k = 1, k > 1 \text{ のとき } C_k = 2) \quad (4.11)$$

ここで、 V_{min} と $J_k(s)$ はそれぞれポテンシャルエネルギーの最小値と第一種のベッセル関数である。スケーリング定数 s は

$$s = \frac{dt \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_{A,BC} dR^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_{BC} d\mathbf{r}^2} + V_m \right)}{2} \quad (4.12)$$

と表され、系のポテンシャルエネルギーの最大値と最小値の差 V_m が大きいほど大きくなる。また、グリッドの大きさと換算質量が小さいほど大きく、微小時刻 dt が大きいほど大きい値になる。展開次数 K はスケーリング定数 s に比例する量として、 $K = \alpha s (\alpha > 1)$ と定められ、求められる計算の精度によって K の値を大きくする必要がある¹。

(4.9) 式と (4.10) 式により (4.6) 式は、 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ へのハミルトニアン H の作用という形になる。ポテンシャルエネルギーを $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ に作用させることは単なる掛け算であるが、運動エネルギーのオペレーター $\hat{T}$ を波動関数 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ に作用させるということは、(4.1) 式に示されているように $\mathbf{R}$, $\mathbf{r}$ 及び θ に関する二次微分を行うことに相当する。 θ に関するオペレーター $\hat{j}^2$ は BC 分子の回転角運動量量子数 j を示すオペレーターであり、その固有関数はルジャンドル関数とした。波束を有限次数のルジャンドル関数で展開してこのオペレーターの固有値 $j(j+1)$ を求めることは有限基底表現と呼ばれる方法 [114] で計算に時間がかかる。この手間を抑える方法が DVR (discrete variable representation) と呼ばれる方法である [114][115]。この方法では、ガウス・ルジャンドル分点 [111] でグリッド化された θ とその各グリッドでのルジャンドル関数を用いてユニタリ行列をつくる。そして、このユニタリ行列をかけた波束を用いれば、いちいち波束を展開する手間が省ける。 $\mathbf{R}$ と $\mathbf{r}$ に関するオペレーターの演算は次に述べるように行った。量子力学的解釈によると波動関数の座標表示と運動量表示はフーリエ変換の関係にある。数値計算を正確にそして高速におこなうためにこの性質を利用する。座標表示の波動関数² $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t)$ を $\mathbf{R}$ と $\mathbf{r}$ に関してフーリエ変換して運動量表示の波動関数 $\Phi_p(\mathbf{P}, \mathbf{p}, \theta, t)$ を得る。ここで、 $\mathbf{P}$ は $\mathbf{R}$ に共役な運動量であり、 $\mathbf{p}$ は $\mathbf{r}$ に共役な運動量である。次に、 $\Phi_p(\mathbf{P}, \mathbf{p}, \theta, t)$ に $-P^2/\hbar^2$ と $-p^2/\hbar^2$ を作用させる。運動量表示の波動関数への P^2 と p^2 の作用は単なる掛け算である。最後に、この波動関数を $\mathbf{P}$ と $\mathbf{p}$ に関して逆フーリエ変換すれば運動エネルギーを作用させた波動関数 $\hat{T}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t)$ が得られる。実際の数値計算では、計算の速度が速い高速フーリエ変換法 [176] を用いた。

¹ 小さい dt の値を選ぶと $t=0 \sim t_{\max}$ の繰り返し計算の回数は大きくなる。Tal-Ezer と Kosloff の方法 [113] においては dt は小さくなくてもよいが大きい dt の値を選ぶと K の値が大きくなり結局計算時間は短くならない。

² $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t)$ 。

量子計算は本来 $R, r \in [0, +\infty)$ で行わなければならないが、実際の数値計算は無限の空間では行えないので有限の座標空間 $R \in [R_{min}, R_{max}]$ 及び $r \in [r_{min}, r_{max}]$ で行う。 R_{min} 及び r_{min} は最小の R 及び r の値であり、 R_{max} 及び r_{max} はポテンシャルエネルギー V の変化がない最大の R 及び r の値である。

有限な空間内で計算を実行すると波束の人工的な反射が起こる。 R_{max} 及び r_{max} での人工的な反射は実際の化学反応では起こらない。位置 R_0 に局在した波束は時間がたつにつれて R が小さくなる方にも大きくなる方にも伝播する。反応が起こるということは位置 R_0 の波束が R が小さくなる方に伝播するということであり、 $R \rightarrow \infty$ へ伝播する (反応が起きない) 波束が人工的に反射してくるのはおかしいからである。 R が小さくなって行く方向に伝播する (反応が起きる) 波束は、最終的には $r \rightarrow \infty$ へ行くはずであり、人工的な反射が起こることはありえない。そこで、 R_{max} と r_{max} でのこの人工的な反射を抑えるために、本研究では波束に $\exp(-c_R(R - R_{abs})^2) \exp(c_r(r - r_{abs})^2)$ を乗じて波束を吸収させた。ここで c_R と c_r は反射を抑える強さを決める定数であり、 R_{abs} 及び r_{abs} は $R_{abs} < R_{max}$ 及び $r_{abs} < r_{max}$ を満たす座標である。 c_R 、 c_r 、 R_{abs} 及び r_{abs} は計算に応じて適宜定めた。

上記のように $t=0$ から $t=t_{max}$ までの間の dt 刻みの時間に波束を展開する。そして dt 時間ごとに变化する波束を元に反応確率を得る。全軌道角運動量量子数 $J=0$ のもとでの、全エネルギー E の関数としての反応確率 $P_0(E)$ は r_{flux} を通るフラックス (flux) として計算される。 r_{flux} の値は H_2 分子の距離に対応し、反応が終了したときには反応開始前の平衡核間距離より十分大きな値なる。

$$P_0(E) = \frac{\hbar}{\mu_{BC}} \text{Im} \langle \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, E) | \hat{D} | \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, E) \rangle \quad (4.13)$$

ここで、 Im は虚数部分を示し、 $\hat{D}$ は $\hat{D} = \delta(r - r_{flux}) \frac{\partial}{\partial r}$ である。 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, E)$ は全エネルギーに依存する波動関数であり、波束 $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ を逆フーリエ変換して得られる。

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, E) = \frac{1}{a(E)} \int dt e^{\frac{i}{\hbar} Et} |\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \rangle \quad (4.14)$$

$a(E)$ は展開係数であり、初期波束が (4.8) 式で表されるときは

$$a(E) = - \left(\frac{1}{8\pi\beta} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\mu_{BC}}{k_E} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta(k_E - k_0)^2} \quad (4.15)$$

で表される [175]。ここで、波数 $k_E = (2\mu_{BC}E)^{\frac{1}{2}}$ 及び波数 $k_0 = P_0/\hbar$ である。

先にも述べたように、本研究では $J=0$ の場合についての計算を行っているので、反応速度定数を求めるときは近似式を用いて $J > 0$ の反応確率を求める必要がある。一般的によく用いられる J-shifting approximation とよばれる近似方法 [116, 118, 121, 125] を本研究でも採用した。J-shifting approximation の基本的概念は、 J は遠心力障壁として反応に影響し、 J の値が大きくなるとその遠心力に相当するエネルギーだけ反応確率が下がるということである。この反応確率の減少は $J=0$ の反応確率を遠心力エネルギー分だけ平行移動した分であると考えるのである。このモデルでの $J > 0$ の反応確率 $P_J(E)$ は

$$P_J(E) \simeq P_0(E - B^+ J(J+1)) \quad (4.16)$$

と表される。ここで、

$$B^+ = \frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC} R^+} \quad (4.17)$$

である。 R^+ の値は BC 分子の重心から A 原子への距離 R を示し任意性がある。本研究ではポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁近傍の値をとることが妥当であると考えて $R^+ = 4.37$ bohr とした。(4.16) 式のように $P_J(E)$ が定まると反応断面積 $\sigma(E)$ は次式のように計算できる:

$$\sigma(E) = \frac{\pi}{k_E^2} \sum_J (2J+1) P_J(E) \quad (4.18)$$

ここで、 k_E は

$$k_E = \frac{(2\mu_{A,BC}(E - E_{vJ}))^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \quad (4.19)$$

である。 E_{vj} はBC分子の初期振動と初期回転のエネルギー固有値を示す。したがって $E - E_{vj}$ は初期相対並進エネルギー E_t を示している。Boltzmann 平均を考慮した反応速度定数 $k(T)$ は(4.18)式を用いて、

$$k(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_{A,BC}} \right)^{\frac{1}{2}} (k_B T)^{-2} \int dE_t E_t e^{-E_t/k_B T} \sigma(E_t) \quad (4.20)$$

と計算される。ここで、 k_B はBoltzmann定数である。

4.2 反応確率の収束性

量子波束 (wave packet: WP) 計算を行うためには、4.1節に述べた各種のパラメーターが必要であり、そのそれぞれのパラメーターについて計算の収束性を確かめなければならない。surface 1 の $N(^2D)+H_2(v=0, j=0)$ 反応について約50種のパラメーターセットで WP 計算を試みて、以下に述べるようにしてパラメーターの値を設定した。

r_{max} と r_{min} について

波束の余計な干渉を起こさせないためには、 r_{max} はできるだけ大きく、 r_{min} はできるだけ小さい値がよいが、 r_{max} 大きすぎるとグリッドの間隔が広くなってしまう。2原子分子の原子間距離 r が小さくなるとポテンシャルエネルギーは大きくなり $r \rightarrow 0$ の極限ではポテンシャルエネルギーは無限大になる。したがってその極限では波束は $r < 0$ への染み出しはなく全反射する。4.1節 (4.1) 式に示されているようにハミルトニアンには $1/r$ の項が存在するため $r=0$ の数値計算はできない。数値計算では十分小さな r_{min} を設定してこの現象が実現されている。これらの理由により r_{max} 及び r_{min} はそれぞれ 8.0 及び 0.5 bohr とした。高速フーリエ変換を使う都合上 2 の n 乗のグリッドにしなければならないので、 $[r_{min}, r_{max}]$ の範囲を 128 分割したグリッドを使用した。

R_{max} と R_{min} について

R_{max} 及び R_{min} はそれぞれ 9.5 及び 0.1 bohr とし、 $[R_{min}, R_{max}]$ の範囲を 128 分割したグリッドを使用した。 R_{min} は、ポテンシャルエネルギー曲面の性質を考えると 0 を取らなければならない。なぜなら、2.2節のポテンシャルエネルギー曲面に示したように、H-H の原子軸の間に $N(^2D)$ 原子が入り込むことが可能だからである。4.1節 (4.1) 式に示されているようにハミルトニアンには $1/R$ の項も存在するため $R=0$ の数値計算はできない。したがって、 R_{min} の値は 0 に近い値としている。

θ 、 c_R 、 c_r 、 R_{abs} 、 r_{abs} 、 β 、 R_0 、 E_t 、 r_{flux} 、 α 、 dt および t_{max} について

θ は $[0, \pi/2]$ の範囲を 30 分割したグリッドを使用した。人工的な反射を抑えるための定数 c_R 、

c_r 、 R_{abs} 及び r_{abs} は、それぞれ 0.2bohr^{-2} 、 0.2bohr^{-2} 、 8.0bohr 及び 7.5bohr とした。初期並進のガウス波束(4.8)式のパラメーター β 、 R_0 及び E_t はそれぞれ、 0.001bohr^2 、 6.0bohr 、 $0.08\text{eV}(=1.84\text{kcal mol}^{-1})$ とした。反応確率の計算は $r_{flux} = 6.0\text{bohr}$ で行った。チェビシェフ多項式の展開次数 K は任意性のあるパラメーター α に依存する。パラメーター α の値は2.15とした。このとき展開次数 K は59となった。微小時刻 dt は $25\text{ a.u.}(= 6.05 \times 10^{-16}\text{s})$ として³、 $t_{max} = 20000\text{ a.u.}(= 4.84 \times 10^{-13}\text{s})$ の時刻まで波束を展開した。

上述のパラメーターの数値のセットを(a)というラベルで記述する。波束の展開時間が十分大きくないと反応確率の計算が正しく行われぬ。展開時間が十分であるかどうかを決める目安がグリッド空間内の波束の存在確率である。先にも述べたように波束は $r > r_{max}$ の領域へ時間の経過とともに出て行くので十分時間が経過すれば有限なグリッド空間内の波束は0になっていくはずである。Fig. 4.1に $t=0$ での初期の波束を1に規格化して時間の経過に対するグリッド空間内の波束の存在確率を示した。約 15000a.u. で空間内の波束の存在確率は小さくなっていき、 20000a.u. で存在0.003にまで減る。surface 1について、 20000a.u. まで展開した波束を用いて計算した反応確率をFig. 4.2に示した。Fig. 4.2にはTakayanagiらによって行われたsurface 1に対する定常状態の量子計算(QM)の反応確率[158]が比較のため示されている。WP計算のパラメーターセット(a)による反応確率とQM計算による並進エネルギーの低い部分の反応確率はよく一致していた。

グリッドの分割数は R 、 r 及び θ 座標の刻みに相当し、計算の精度に大きく影響する。(a)のパラメーターセットのうち、 R のグリッドと r のグリッドをそれぞれ64と半分にしたパラメーターセット((a'))と記述する)で計算した反応確率をFig. 4.3に示す。パラメーターセット(a')の反応確率は(a)に比べて並進エネルギーの低い部分の反応確率が小さい。(a)のパラメーターセットのうち、 R のグリッドのみを2倍したものを(b)、 r のグリッドのみを2倍したものを(c)及び θ のグリッドのみを2倍したものを(d)として、それぞれのパラメーターセットで計算した反応確率をFig. 4.4に示す。それぞれの結果はほぼ(a)と等しい結果となっ

³1 a.u. = $2.418884 \times 10^{-17}\text{s}$ 。

ている。

4.3 反応確率、反応断面積及び反応速度定数

前節4.2で決めたパラメーターセット(a)をもとにsurface 1とsurface 2とを用いて $N(^2D)+H_2(v=0, j=0, 1)$ 及び $N(^2D)+D_2(v=0, j=0, 1)$ 反応の反応確率を計算し、準古典計算と比較した結果を本節で述べる。また $j=0$ と $j=1$ にたいする反応確率を計算することでsurface 1とsurface 2における量子効果を明らかにし、ポテンシャルエネルギー曲面の違いについて考察する。Fig. 4.5と4.6にsurface 1を用いてWP計算とQCT計算を行って求めた、初期相対並進エネルギーに依存した反応確率を示す。Fig. 4.5は $N(^2D)+H_2$ 反応であり、Fig. 4.6は $N(^2D)+D_2$ 反応に関して求められた反応確率である。同様にsurface 2を用いて計算した結果をFig. 4.7と4.8に示す。WP計算は反応系の全角運動量子数 $J=0$ 、分子の初期振動量子数 $v=0$ 及び初期回転運動量子数 $j=0$ の条件で行われた。この量子波束計算の結果と比較するために、QCT計算を最大衝突係数 $b_{max}=0, v=0$ 及び $j=0$ の条件で行った。 b_{max} は軌道角運動量に相当する量なのでこの値を0にして回転運動量子数 j を0にすることで古典的な全角運動量が0となる。反応が起こりえる初期相対並進エネルギーのしきい値を、反応確率が0.05となるエネルギーとして定義した。Fig. 4.5、4.6、4.7及び4.8から算出したエネルギーしきい値をTable 4.1にまとめた。surface 1において、 $N(^2D)+H_2$ 反応ではWP計算でのしきい値は 1.6kcal mol^{-1} 、QCT計算でのしきい値は 0.55kcal mol^{-1} であり、 $N(^2D)+D_2$ 反応では、しきい値はそれぞれ 1.5kcal mol^{-1} と 0.75kcal mol^{-1} である。surface 1において、WP計算よりQCT計算のしきいエネルギーが小さくなっているのは、主に計算手法の違いによっているものと考えられる。WP計算ではゼロ点エネルギーが計算過程のすべてにおいて考慮されている。一方、QCT計算では、計算を開始するときは振動のゼロ点エネルギーを考慮しているが、古典計算の性質ゆえに計算の途中では振動のゼロ点エネルギーは考慮されない。 $b_{max}=0, v=0$ 及び $j=0$ の条件で行われたQCT計算では、計算を開始するときに考慮したゼロ点エネルギーのうちのある割合が反応進行中に相対並進エネルギーに変換を起こしやすいと考えられる。なぜなら、 $b_{max}=0$ の条件では初期相対速度ベクトルの向きはつねに $H_2(D_2)$

分子の重心に向いており、surface 1 では、反応は共線的に起こるので $\text{H}_2(\text{D}_2)$ 分子の振動エネルギーが反応進行中に相対並進エネルギーに変換されやすいと考えられるからである。その変換されたエネルギーが反応を起こすために有効であると考えられるので、ポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁の最小値 1.3kcal mol^{-1} (cf. 2.2節及び3.5節) より小さい初期相対並進エネルギーで反応が起こっていると説明される。surface 2 では、Table 4.1より $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2$ 反応でエネルギーしきい値はそれぞれ 1.4kcal mol^{-1} (WP) と 1.8kcal mol^{-1} (QCT) であり、 $\text{N}(^2\text{D}) + \text{D}_2$ 反応ではそれぞれ 1.8kcal mol^{-1} (WP) と 1.9kcal mol^{-1} (QCT) である。surface 2 ではQCT 計算によるエネルギーしきい値の方がWP 計算の結果より大きい。surface 2 では挿入反応が支配的におきる (つまり $\text{N}(^2\text{D})$ 原子は $\text{H}_2(\text{D}_2)$ 分子軸に垂直に近づく) ので、surface 1 よりも振動のゼロ点エネルギーは反応進行中に相対並進エネルギーに変換されにくい。しかし、surface 2 を用いたQCT 計算においてもsurface 1 の場合と同じように、ポテンシャルエネルギー入り口障壁の最小値 2.2kcal mol^{-1} (cf. 2.2節及び3.5節) よりも小さいエネルギーで反応が始まっている。したがって、surface 2 はsurface 1 よりエネルギー変換が小さいが、まったく変換がないわけではないと結論される。

WP 計算による $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2$ 反応と $\text{N}(^2\text{D}) + \text{D}_2$ 反応のエネルギーしきい値について

もし、この反応に大きくトンネル効果が影響しているとする、WP 計算より導いたエネルギーしきい値は、最小のポテンシャルエネルギー入り口障壁の高さよりも小さくなるはずである。surface 1 を用いたWP 計算の場合、入り口障壁の最小値 1.3kcal mol^{-1} より大きいエネルギーで反応が始まっているので、トンネル効果は小さいと考えられる。しかし、surface 2 を用いたWP 計算の場合、エネルギーしきい値がポテンシャルエネルギー入り口障壁の最小値 2.2kcal mol^{-1} より小さく、トンネル効果が起こっている可能性がある。surface 1 でポテンシャルエネルギーの入り口障壁の最小値は $\text{C}_{\infty v}$ 配置で実現され、surface 2 では最小値は C_{2v} 配置で実現されている。それぞれの配置での最小エネルギー経路 (minimum energy path) にそったポテンシャルエネルギーの入り口障壁の拡大図を Fig. 4.9に示す。一般に反

応のトンネル効果は通過する障壁が薄く高いほど大きいことが知られており、Fig. 4.9はこのこと矛盾しない。

Fig. 4.10と4.11にsurface 1と2を用いて計算した反応断面積の初期相対並進エネルギー依存を示す。これらの図はFig. 4.5、4.6、4.7及び4.8に示した $J=0$ での反応確率からJ-shifting approximation(4.1節参照)を用いて導出したものである。Fig. 4.10に示されているように、WP計算の結果はTakayanagiらによるQM計算の結果[158]とよく一致している。反応が起こり得るエネルギーしきい値はQCT計算よりWP計算の結果のほうが大きい。これは、前述したように計算手法によるゼロ点エネルギーの反応に及ぼす違いによる。surface 2について計算された反応断面積についてFig. 4.11に示されているように、QCT計算によるエネルギーしきい値の方がWP計算のエネルギーしきい値より大きい。これは、前述したようにsurface 2では挿入反応が支配的に起きるので、QCT計算の振動のゼロ点エネルギーは反応進行中に相対並進エネルギーに変換されにくいからである。

反応断面積の初期相対並進エネルギー依存が分かれば、さまざまな温度での反応速度定数が計算できる。Fig. 4.12と4.13にsurface 1と2の計算値及び実験値のArrhenius plotを示す。またTable 4.2と4.3に反応速度定数の数値とArrhenius parameterを示す。反応速度定数の計算値は初期相対並進エネルギーについては求めた温度でのBoltzmann分布を考慮して計算しているが、 $H_2(D_2)$ の回転量子数 $j=0$ である。一方、実験値はthermalな条件で行われたので並進エネルギーについても回転量子数についてもBoltzmann分布している時の結果であるので直接比較することはできないが参考のために付した。

WP計算で同じ傾向が回転量子数 $j=1$ についても見られるかどうかを調べてみた。Fig. 4.14と4.15に $J=0$ と $j=1$ の条件で計算された反応確率の初期相対並進エネルギー依存を示す。Fig. 4.14はsurface 1を用いて計算された結果であり、Fig. 4.15はsurface 2を用いて求められた結果である。 $j=0$ のときと同じように、この反応確率から算出したエネルギーしきい値をTable 4.4にまとめる。また、J-shifting approximation法を用いて得られたそれぞれ

の場合の反応断面積を Fig. 4.16と 4.17に示す。surface 1について、Table 4.4 に示したように、 $N(^2D) + H_2$ と $N(^2D) + D_2$ 反応の $j=1$ のエネルギーしきい値はそれぞれ $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と $1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、 $j=0$ のエネルギーしきい値 (Table 4.1) よりそれぞれ $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ と $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ほど小さいエネルギーで反応が始まっている。Fig. 4.16に示したように、 $j=1$ の反応断面積曲線は $j=0$ の反応断面積曲線をこのしきい値エネルギーの差の分ほど左に平行移動した曲線になっている。surface 2について、Table 4.4に示したように、 $N(^2D) + H_2$ と $N(^2D) + D_2$ 反応の $j=1$ のエネルギーしきい値はそれぞれ $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ と $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ であり、 $j=0$ のエネルギーしきい値 (Table 4.1) よりそれぞれ $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ と $0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ しか差がない。Fig. 4.17よりも分かるように $j=0$ と $j=1$ の反応断面積曲線は surface 1の場合ほど平行移動せず、ほぼ同じ曲線になっている。 $j=1$ についても $j=0$ と同じように、Fig. 4.18と 4.19に surface 1と surface 2に反応速度定数の Arrhenius plotを示す。また、Table 4.5に計算された反応速度定数と Arrhenius parameterを示す。surface 1について、Fig. 4.12と 4.18 (Table 4.2、4.3及び4.5) で WP 計算の結果を比較すると、 $j=1$ の反応速度定数は $j=0$ のそれより大きな値になっていることがわかる。surface 2について、Fig. 4.13と 4.19 (Table 4.2、4.3及び4.5) で WP 計算の結果を比較すると $j=1$ の反応速度定数は $j=0$ のそれと大きく変わらないことがわかる。

反応速度定数はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁によって決まる。両曲面による $j=1$ と $j=0$ の反応確率(反応断面積、反応速度定数)の違いを考察するために、 H_2 原子間距離を 1.4 bohr で固定し、 $N(^2D)$ 原子と H_2 分子の重心の距離 R と bearing 角 θ について等高線図を描く。このように作ったポテンシャルエネルギー等高線図を Fig. 4.20(surface 1)と 4.21(surface 2)に示す。これらの等高線図は、 H_2 原子間距離を平衡核間距離 1.4 bohr で固定しているので、反応開始のポテンシャルの様子を示している。どちらの等高線図も $R=4 \text{ bohr}$ 付近でエネルギー障壁がみられ、surface 1では、 θ が 0 degree のとき ($C_{\infty v}$ 配置) 障壁は最小値をとり、 θ が大きくなるにしたがって障壁は大きくなり、 90 degree のとき (C_{2v} 配置) 最大

になる。一方、surface 2 では θ が 0 degree のとき ($C_{\infty v}$ 配置) 障壁は最大値をとり、 θ が大きくなるにしたがって障壁は大きくなり、90 degree のとき (C_{2v} 配置) 最小になる。Fig. 4.22 に R 及び θ についての初期波束の 3 次元図を示す。 $j=0$ の場合 θ について波束は一定である。 $j=1$ の場合、波束は $\theta = 0$ degree で最大になり $\theta = 90$ degree で最小になる。つまり、 $j=0$ の場合初期波束はすべての θ で等しい確率を持っているが、 $j=1$ の場合 $C_{\infty v}$ 配置で大きな確率を持っている。2.2 節 Table 2.5 に示されたように、surface 1 の場合 $C_{\infty v}$ 配置でポテンシャルエネルギー障壁は最小で、 $C_{\infty v}$ 配置と C_{2v} 配置のエネルギー障壁の差は約 $3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ であるため、 $j=1$ のときように初期波束が $C_{\infty v}$ 配置で大きい場合反応速度定数が大きくなる。一方 surface 2 の場合、 C_{2v} 配置でエネルギー障壁は最小であるが、 $C_{\infty v}$ 配置と C_{2v} 配置のエネルギー差が 1 kcal mol^{-1} 程度しかない比較的フラットな障壁の場合、 $j=1$ のように初期波束が $C_{\infty v}$ 配置で大きい場合も反応速度定数にあまり影響を及ぼさない。surface SD の場合で $j=0$ と $j=1$ の WP 計算を行えば、反応速度定数は $j=1$ の場合の方が $j=0$ より surface 2 と比較的して小さくなるであろう。なぜなら surface SD は C_{2v} 配置のエネルギー障壁が最小ではあるが、surface 2 と異なり $C_{\infty v}$ 配置と C_{2v} 配置のエネルギー差が $1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ 程度あるので $j=1$ の初期波束の影響が surface 2 より大きいと予測されるからである。

4.4 まとめ

surface 1 と surface 2 を用いて、 $\text{H}_2(\text{D}_2)$ の初期回転量子数 $j=0$ 及び $j=1$ と全角運動量量子数 $J=0$ の条件で量子波束 (WP) 計算を行った。また、 $j=0$ 及び最大衝突係数 $b_{\max} = 0$ の条件の準古典軌道 (QCT) 計算との比較を行い、ポテンシャルエネルギー曲面の量子力学的知見を得た。surface 1 で得た WP 計算の反応確率は Takayanagi らによる QM 計算と比べて初期相対並進エネルギーに対してほぼ単調に増加していた。WP 計算は $R=0$ に完全になるときを無視しているという座標に関する問題がある。 $j=0$ の WP 計算と QCT 計算を比較することにより、初期振動のゼロ点エネルギーの考察を行った。その結果、surface 1 では振動のゼロ点エネルギーの相対並進エネルギーへの変換が大きく、surface 2 の場合は surface 1 の場合よりエネルギー変換が小さいが、まったく変換がないわけではないことが分かった。QCT 計算は $b_{\max} = 0$ という条件での結論であるが、このことは $b_{\max} > 0$ の QCT 計算でも同じような変換が起こっている可能性を示唆している。WP 計算で $\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{H}_2$ と $\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{D}_2$ のエネルギーしきい値を考察することで surface 2 ではトンネル効果の起こっている可能性があることが分かった。

反応断面積を反応確率より J-shifting approximation 法を用いて算出した。また算出した反応断面積より反応速度定数を計算した。WP 計算の反応断面積の初期相対並進エネルギー依存は Takayanagi らによる QM 計算の結果とよく一致していた。J-shifting approximation 法を使用したのは妥当な近似であると考えられているからであるが、すべての反応でその妥当性が確かめられたわけではない。現実的に全角運動量 $J > 0$ の計算についてもっと研究が必要であるが、現在のコンピュータの性能では限界があり、少数の反応系について調べられているにすぎない。とくにこの反応のようにポテンシャルに深い井戸がある場合計算には多大な時間がかかる。したがって、これらの結果については将来の研究が必要である。初期回転量子数 $j=1$ の条件の WP 計算を調べて $j=0$ の結果と比較した。surface 1 の場合 $j=1$ の反応速度定数は $j=0$ より大きな値になっていることが分かった。surface 2 の場合 $j=1$ の反応速度

定数は $j=0$ と大差がないことが分かった。これは $j=0$ と $j=1$ の初期波束とそれぞれのポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁の関係による。実験的に $j=0$ と $j=1$ を区別した反応速度定数が測定できるならば、反応が挿入的に起こるか直接引き抜きの起こるかを推測することに役立つと考えられる。

4.5 第四章の図と表

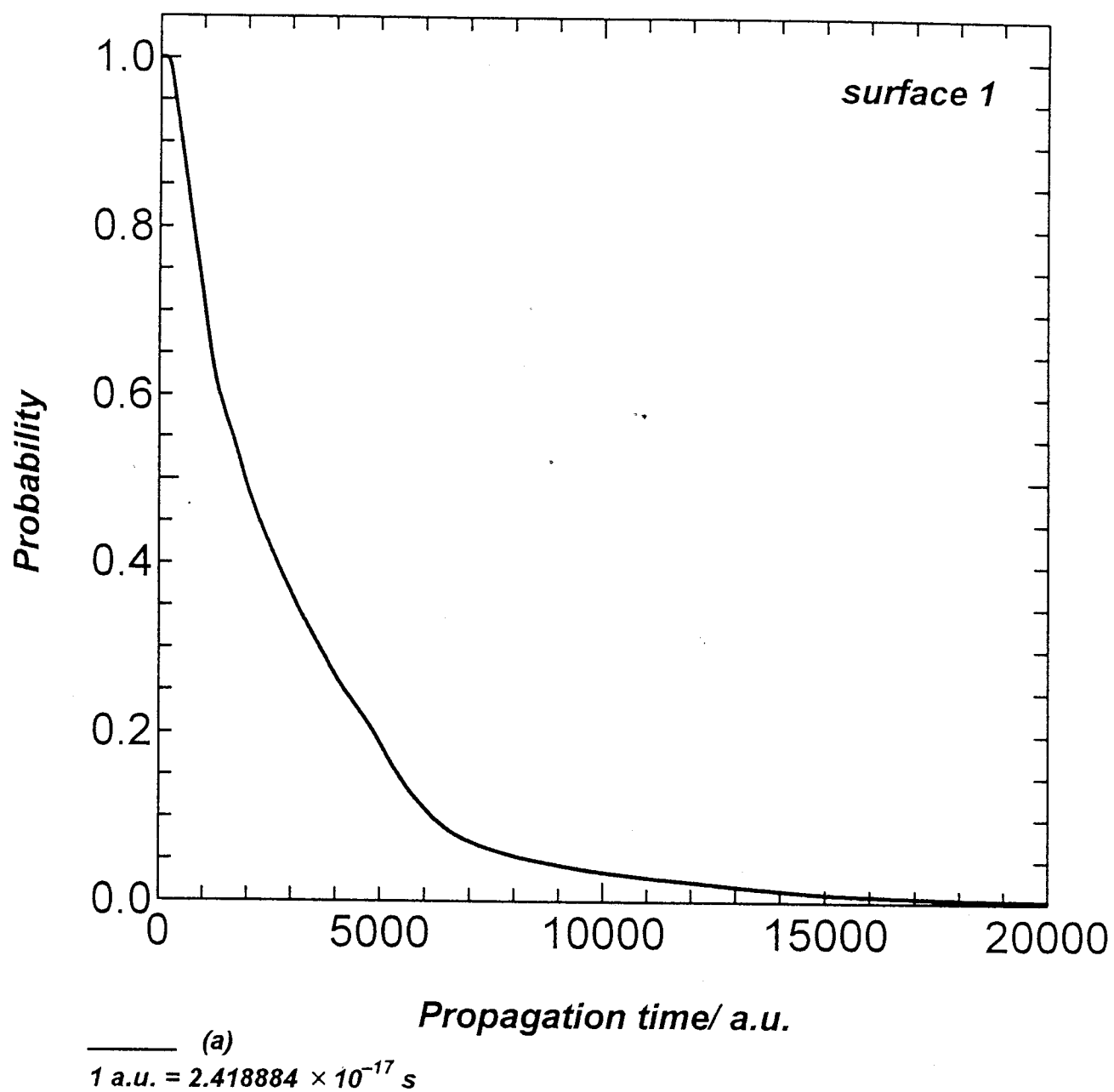


Figure 4.1: 展開時間に対する有限なグリッド空間内の波束の存在確率
 $t=0$ の波束を 1 と規格化した。(a) ラベルについては本文を参照。

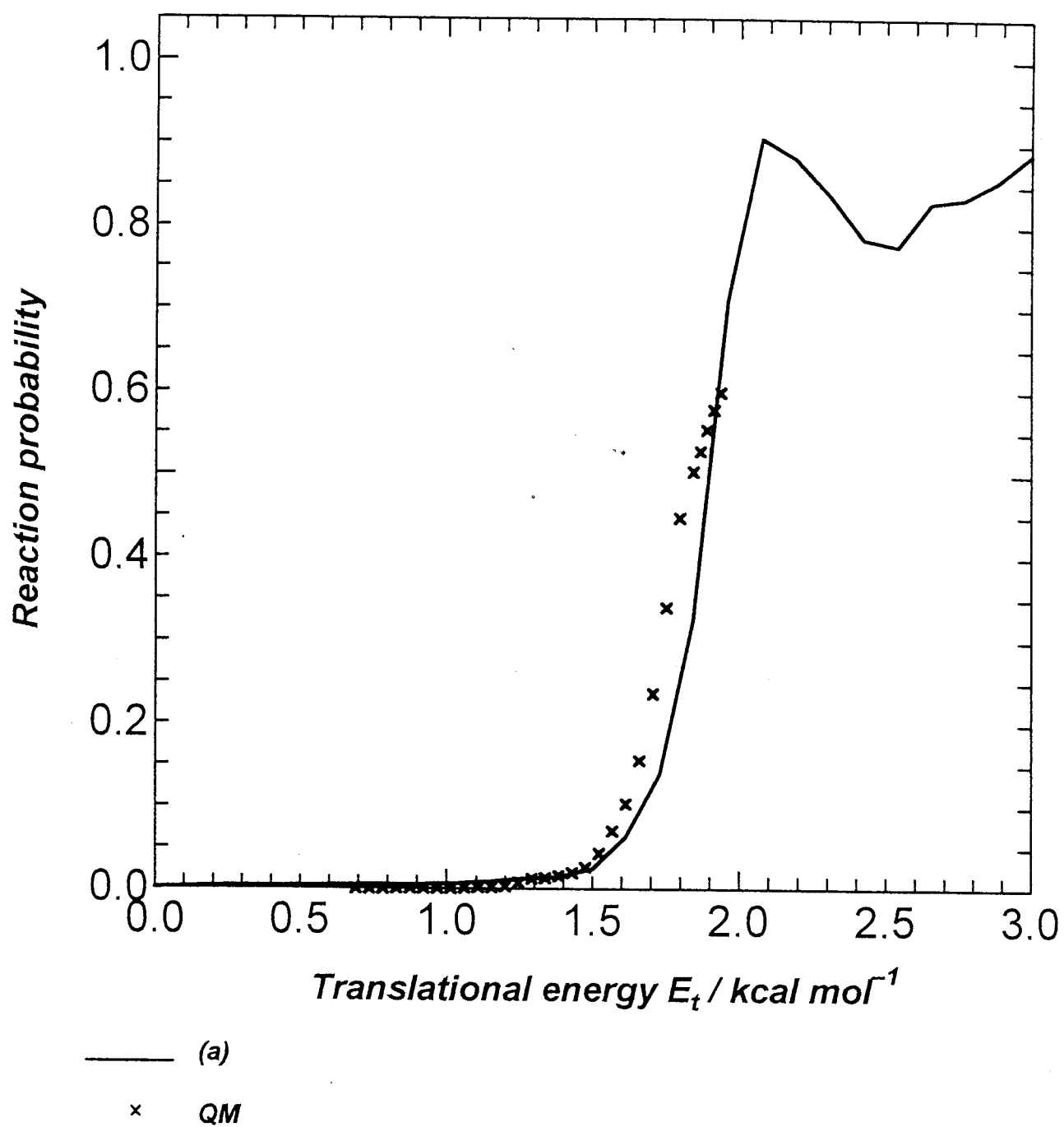


Figure 4.2: 初期相対並進エネルギーに対する反応確率
(a) 及びQM ラベルについては本文を参照。

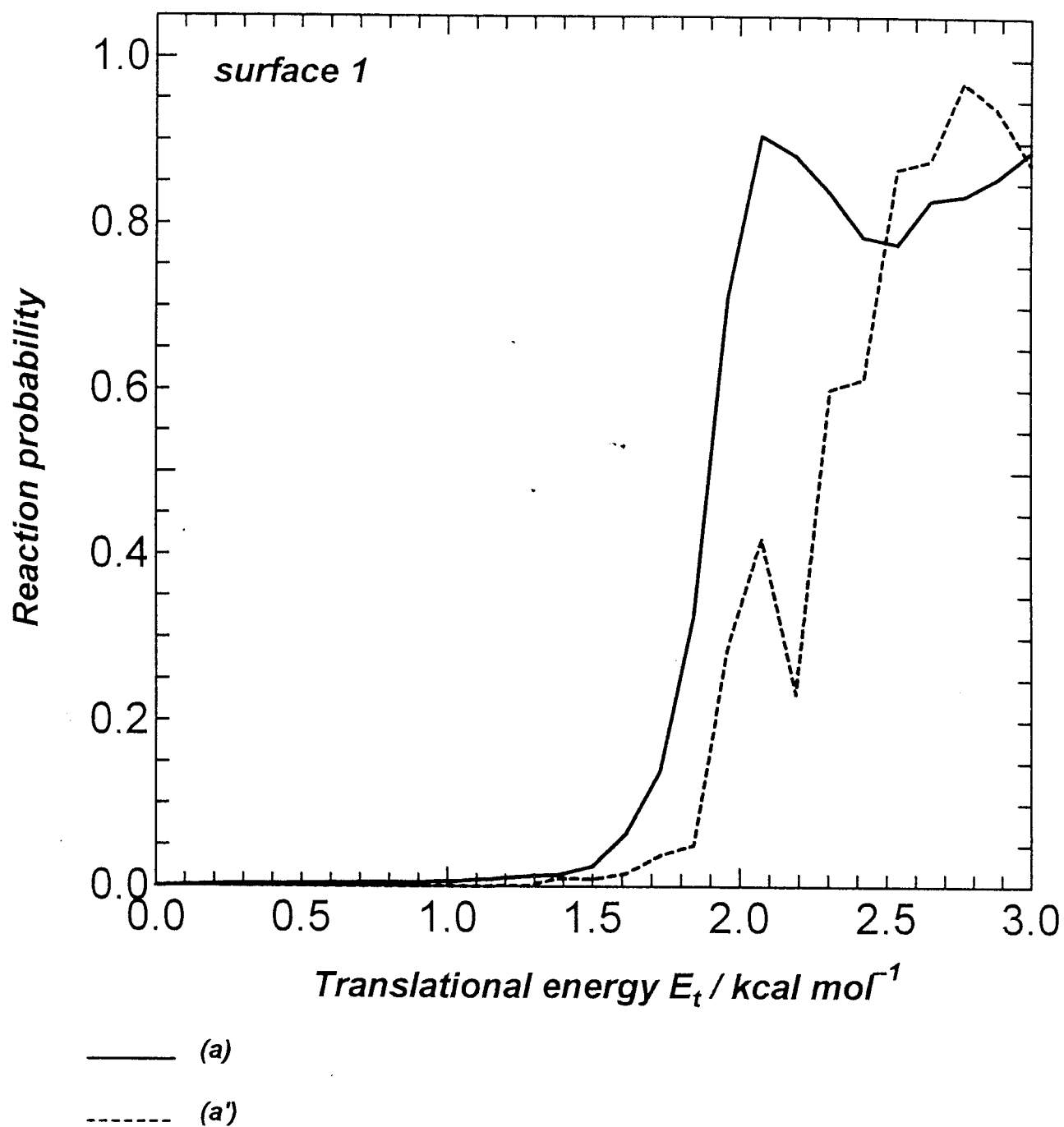


Figure 4.3: 初期相対並進エネルギーに対する反応確率
(a') 及び(a) ラベルについては本文を参照。

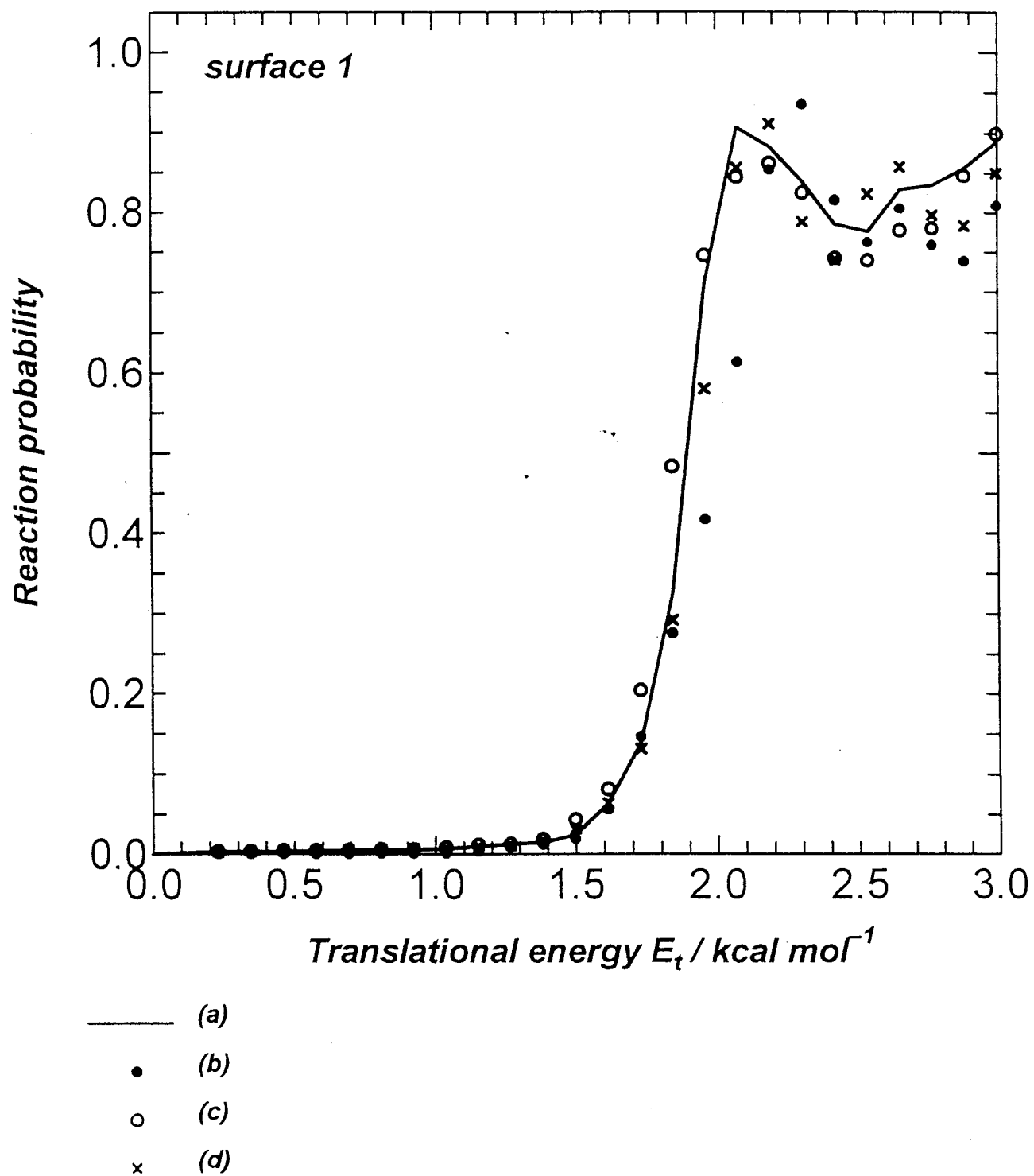


Figure 4.4: 初期相対並進エネルギーに対する反応確率
(a)、(b)、(c) 及び (d) ラベルについては本文を参照。

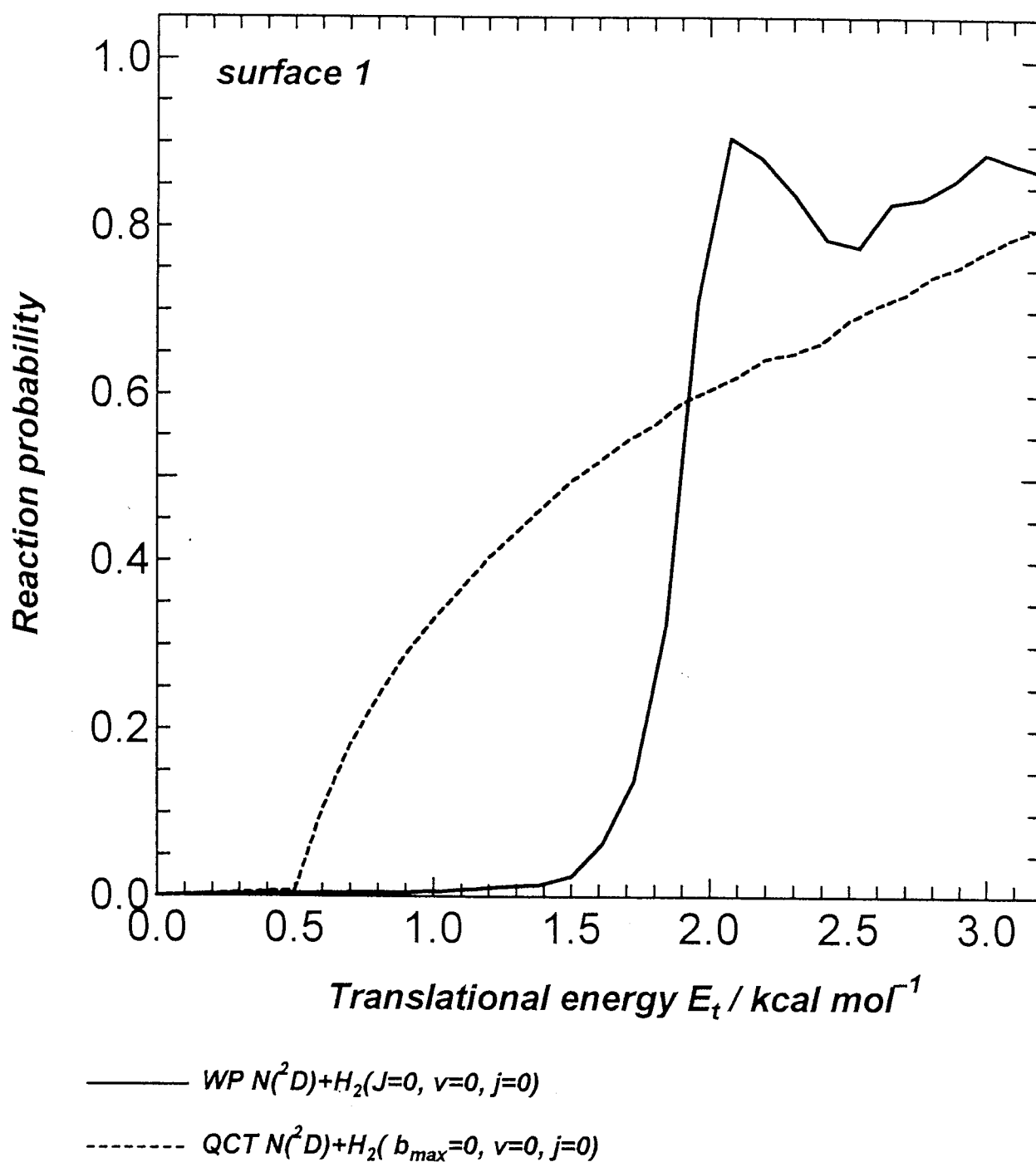


Figure 4.5: $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2$ 反応の surface 1 に対する WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期相対並進エネルギー依存

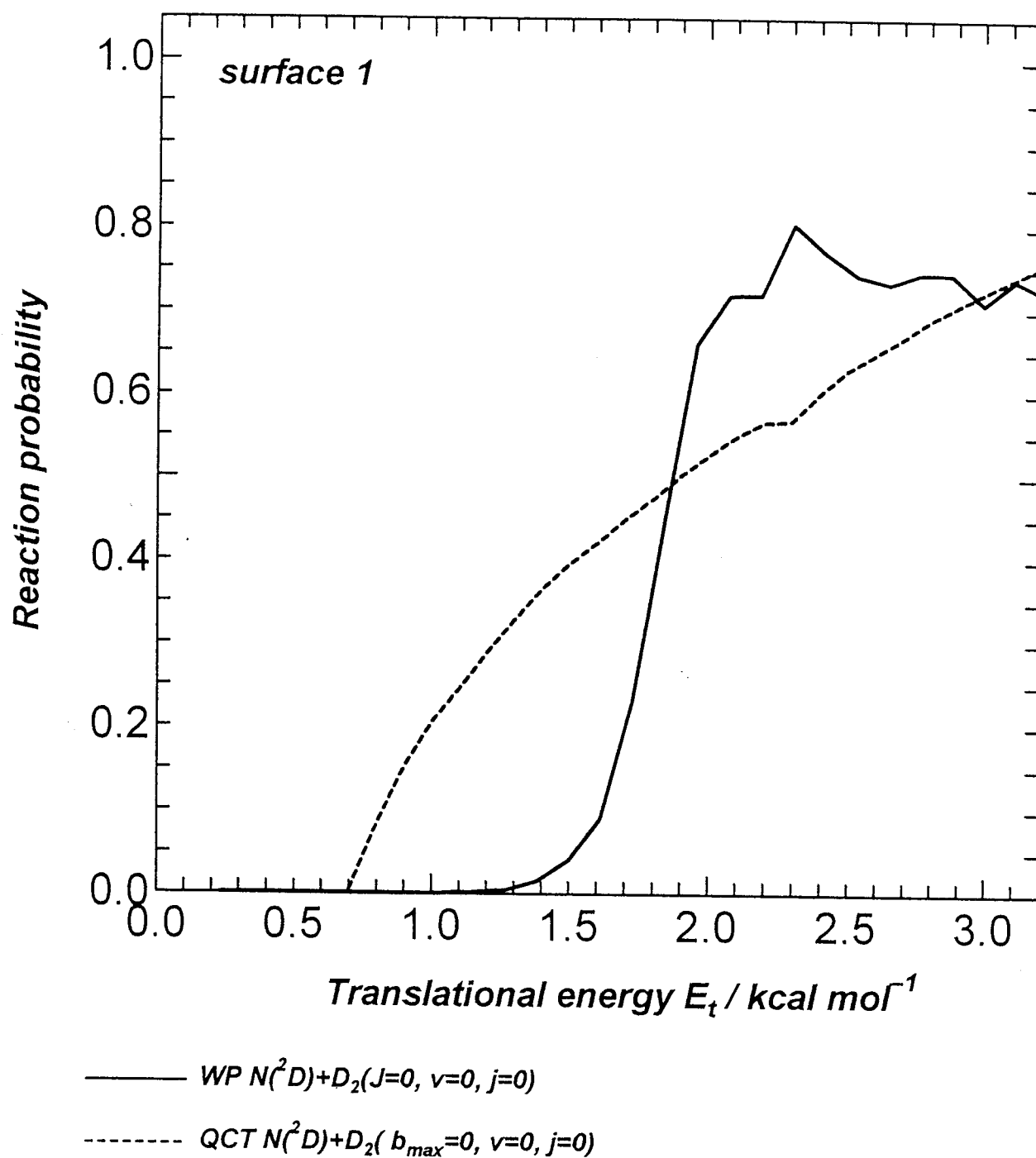


Figure 4.6: $\text{N}(^2\text{D}) + \text{D}_2$ 反応の surface 1 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期相対並進エネルギー依存

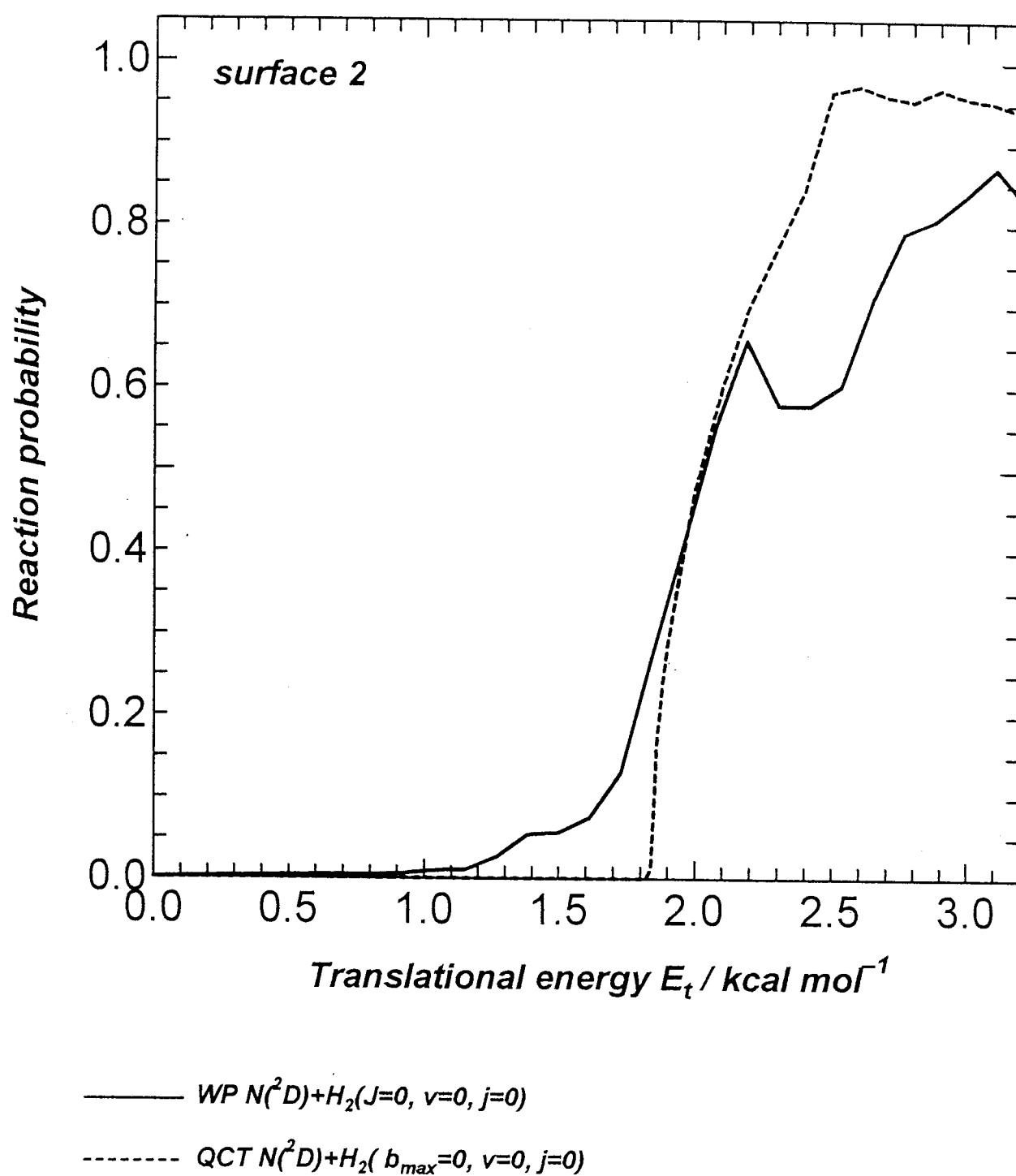


Figure 4.7: $N(^2D)+H_2$ 反応のsurface 2 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期
相対並進エネルギー依存

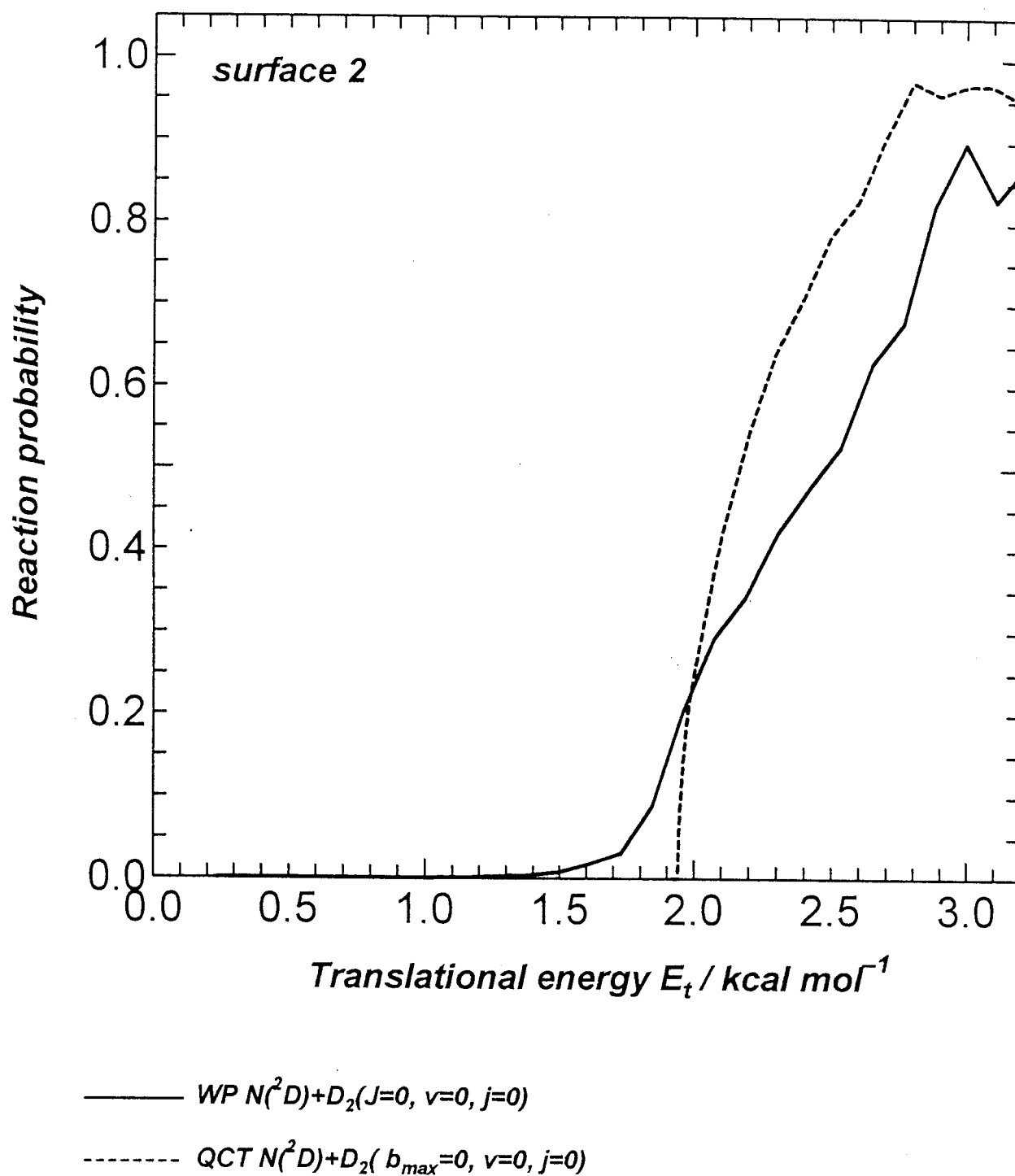


Figure 4.8: $N(^2D) + D_2$ 反応の surface 2 に対しての WP 計算と QCT 計算の反応確率の初期
相対並進エネルギー依存

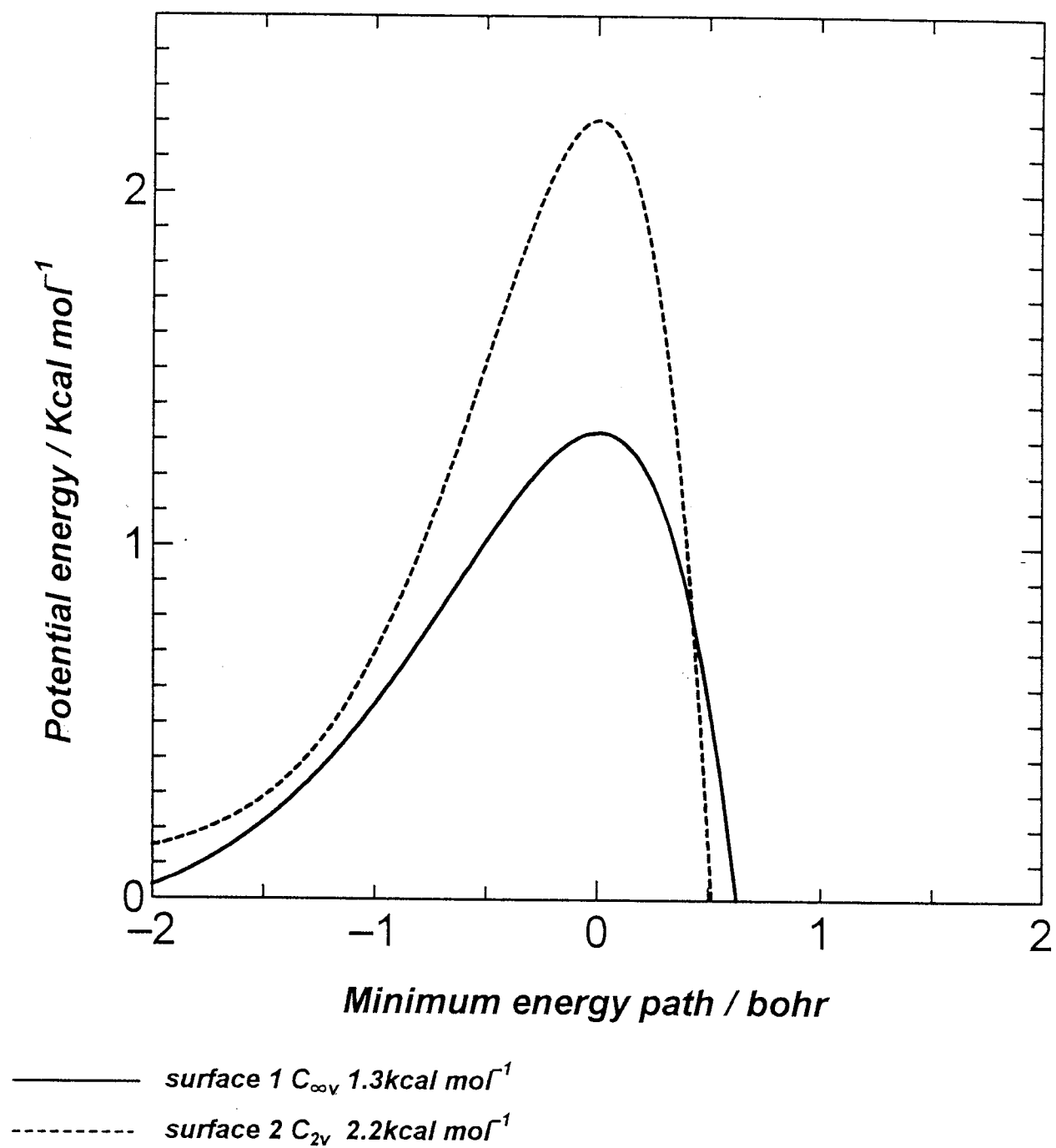


Figure 4.9: surface 1 と 2 の Minimum energy path にそったポテンシャルエネルギーの入り口障壁の拡大図

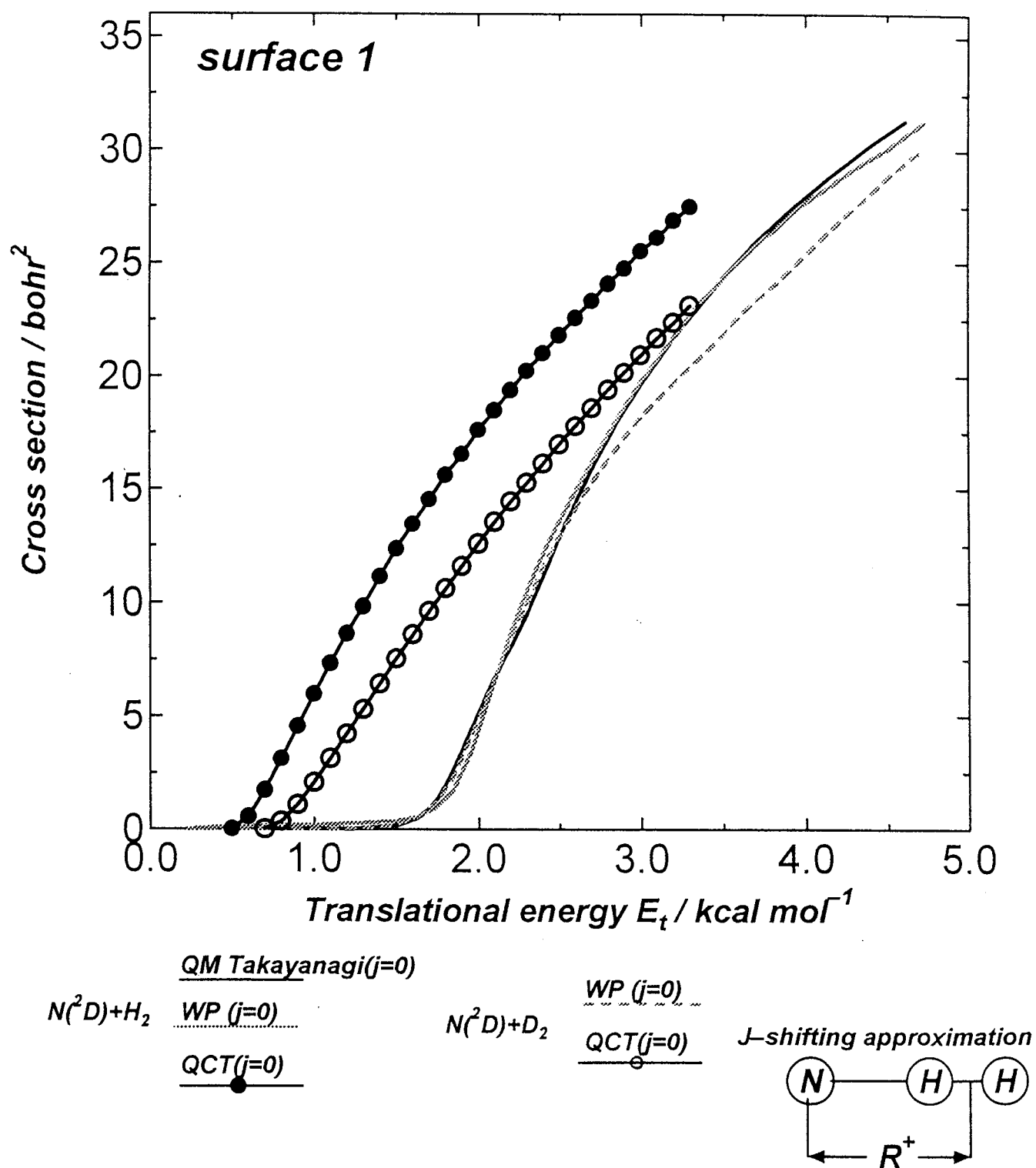


Figure 4.10: surface 1 における反応断面積の初期相対並進エネルギー依存

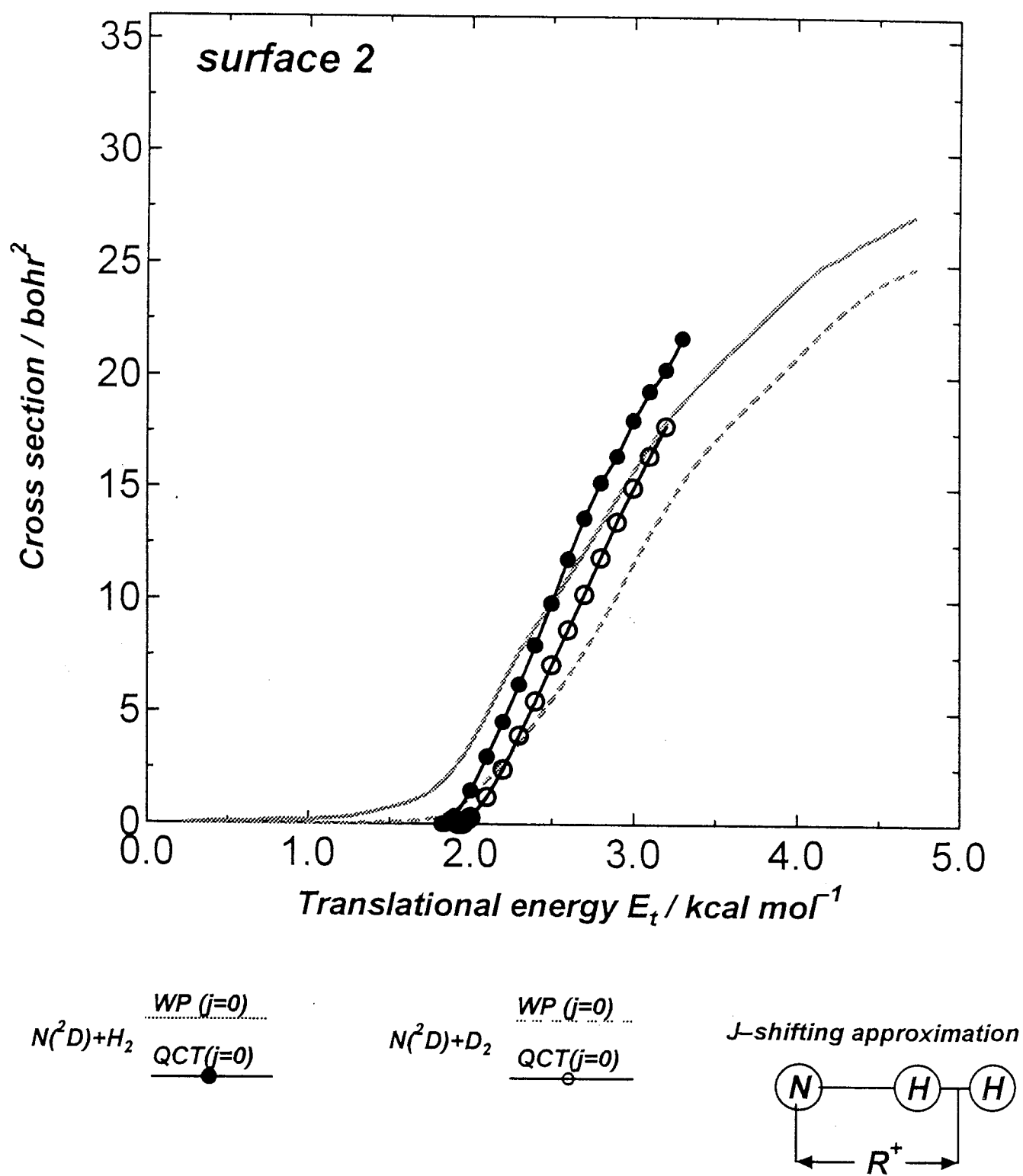


Figure 4.11: surface 2 における反応断面積の初期相対並進エネルギー依存

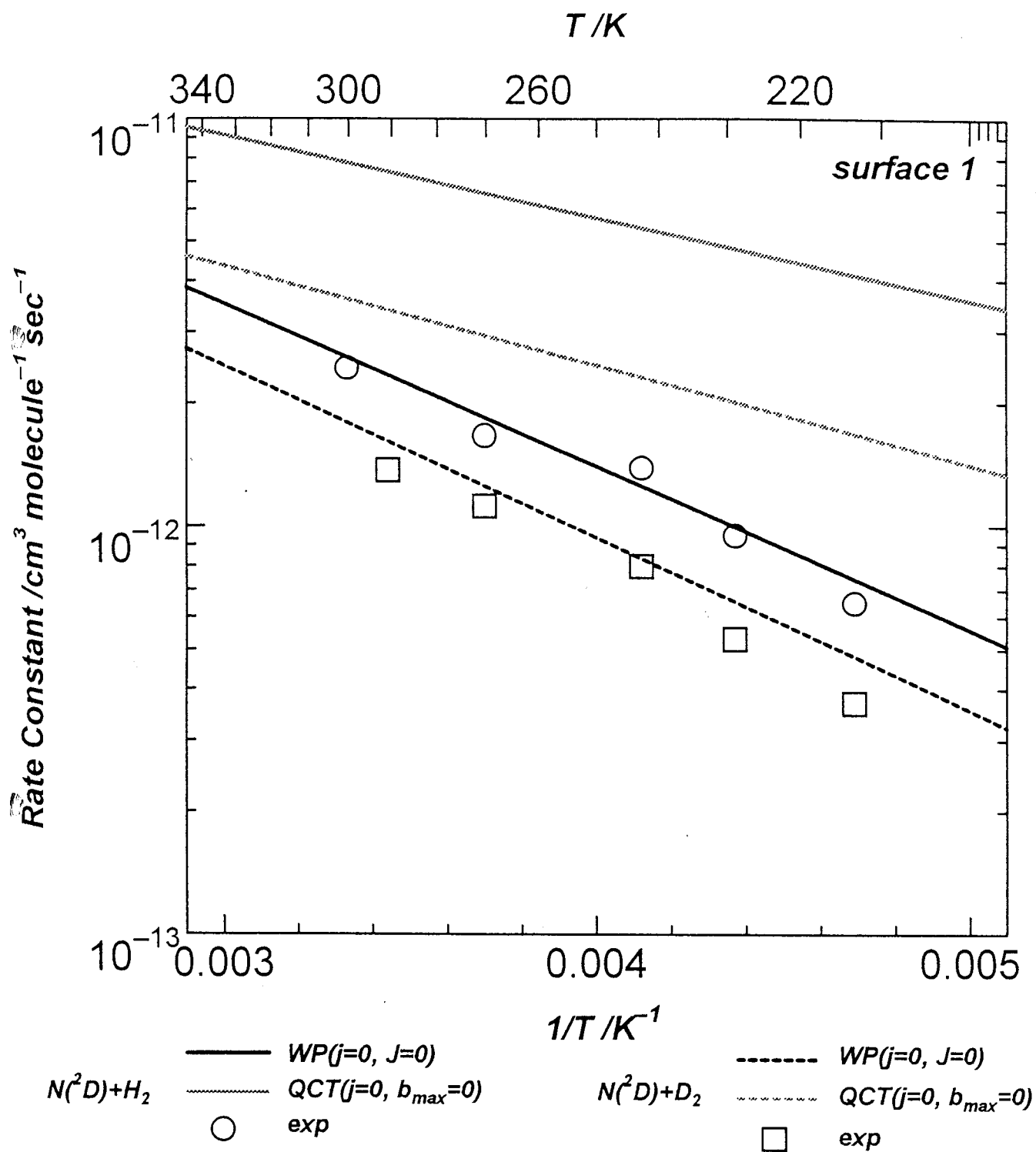


Figure 4.12: surface 1における反応速度定数の Arrhenius plot

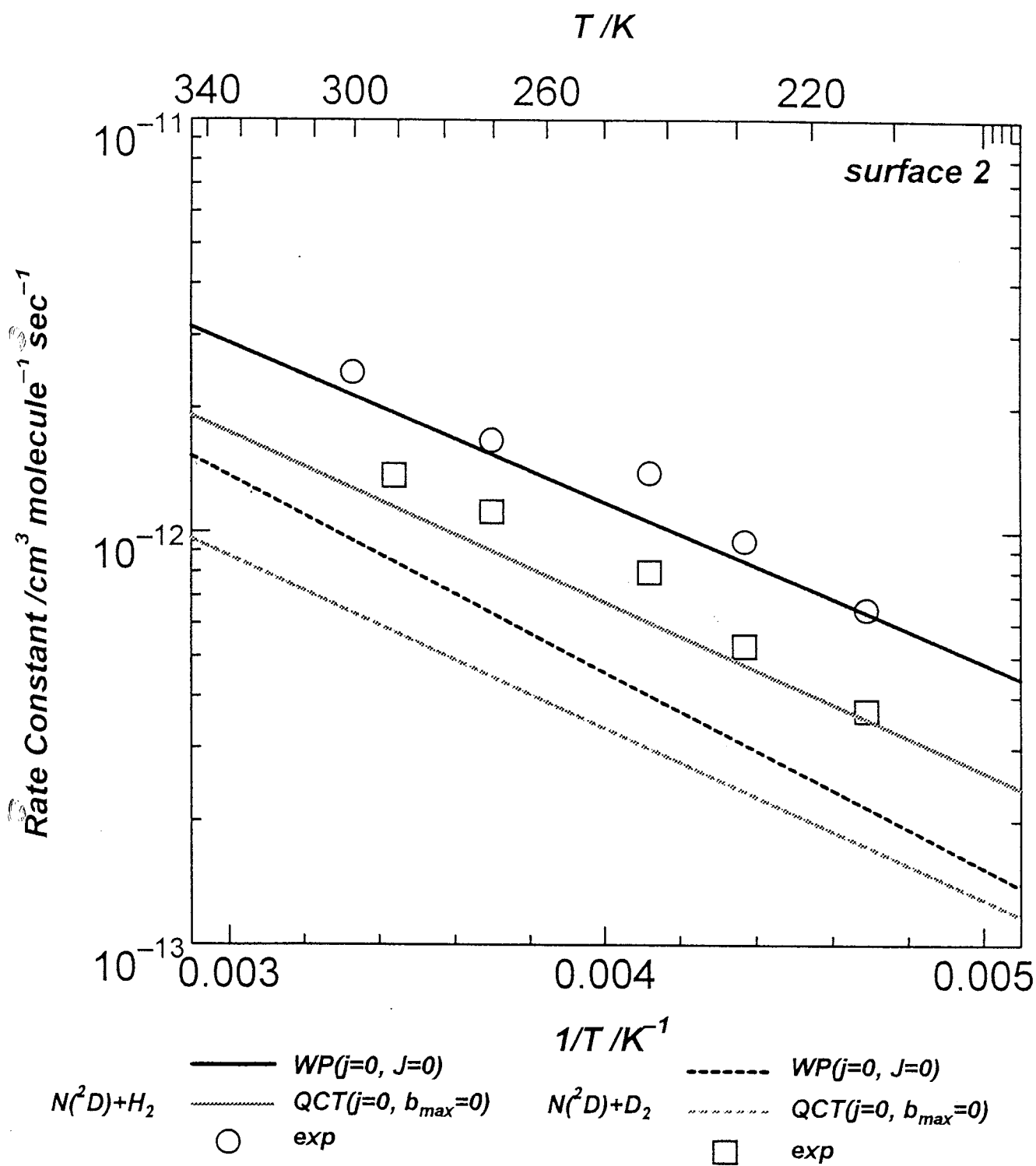


Figure 4.13: surface 2における反応速度定数の Arrhenius plot

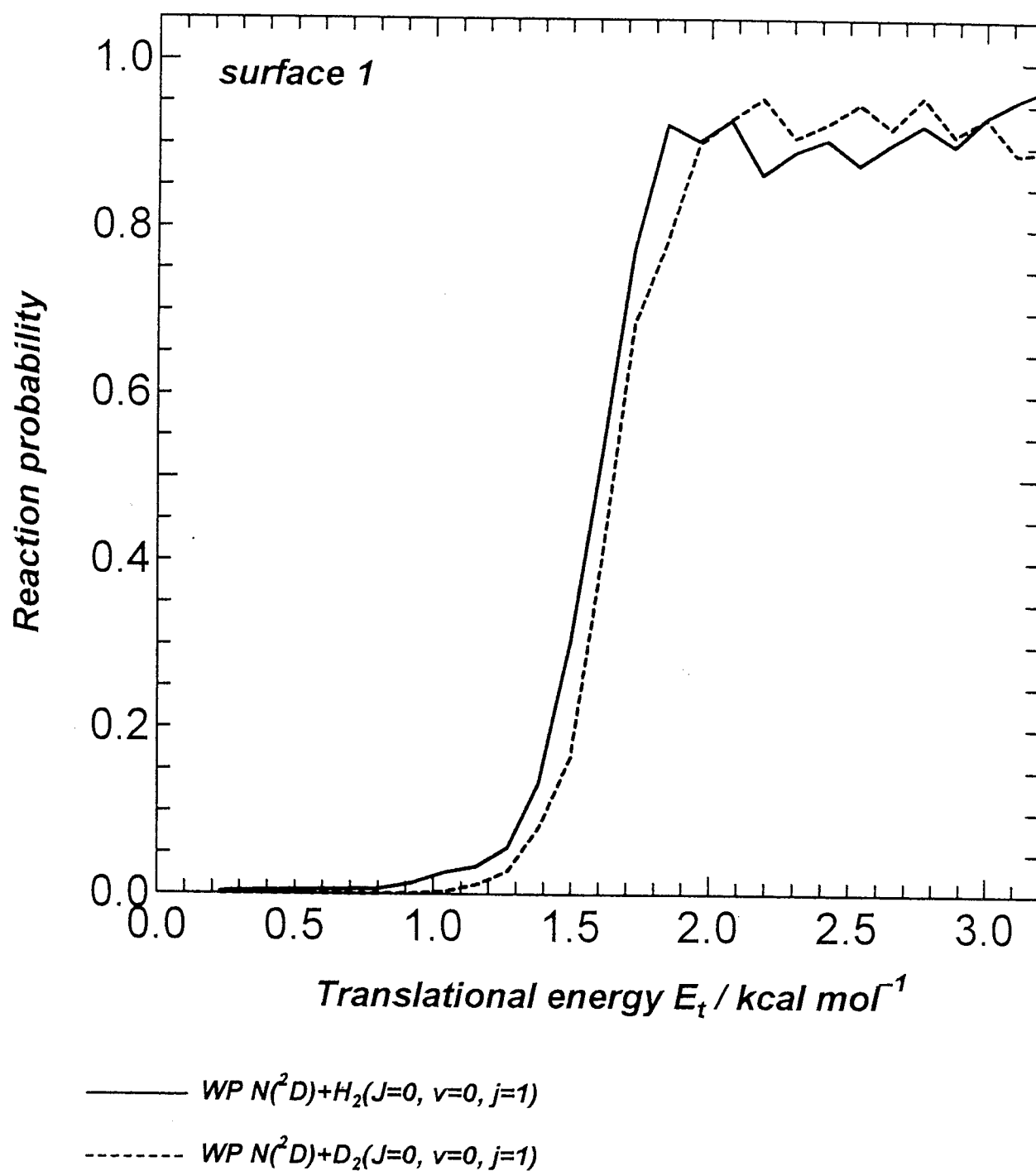


Figure 4.14: surface 1 に対しての $j=1$ の WP 計算による反応確率の初期相対並進エネルギー依存

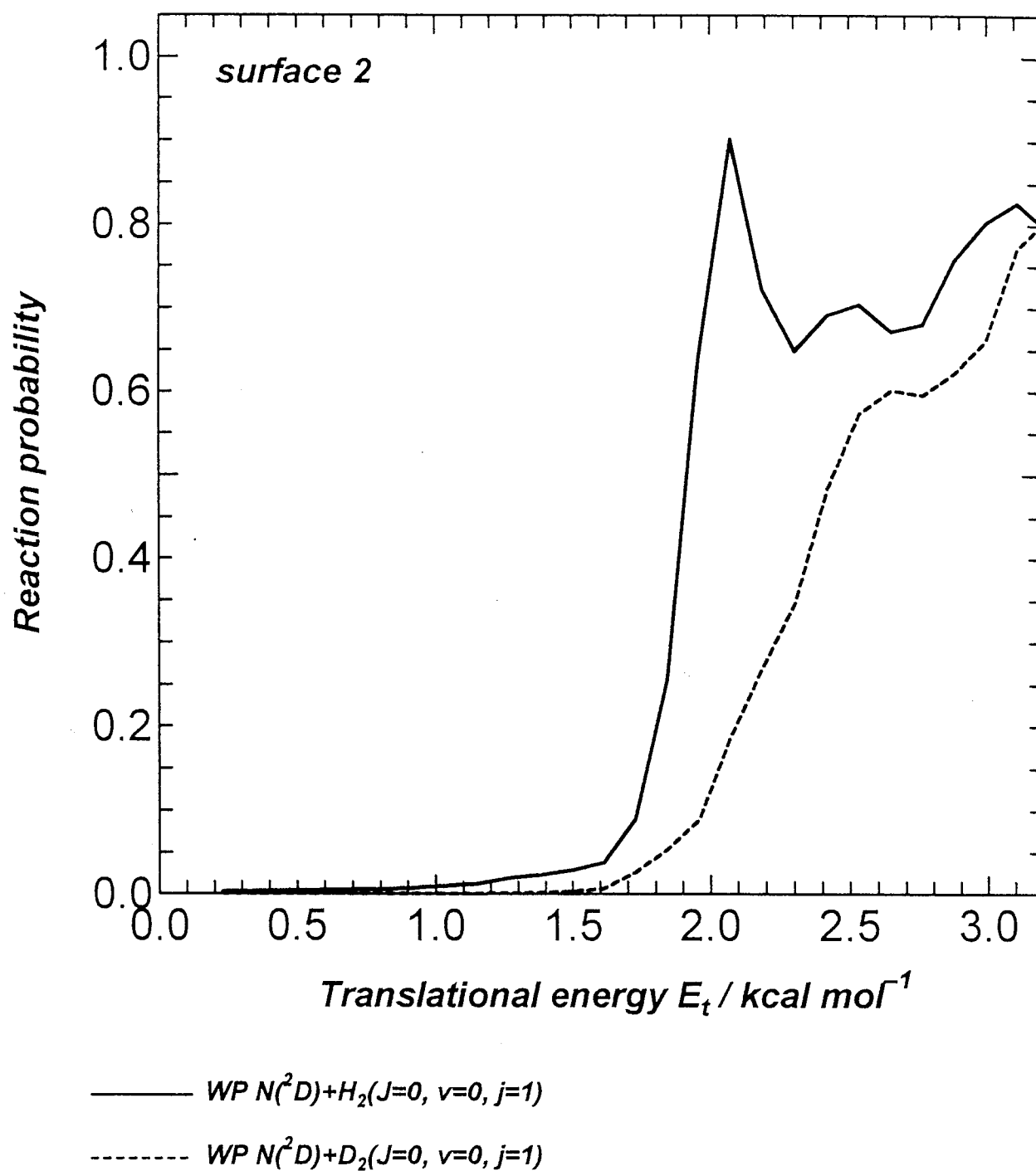


Figure 4.15: surface 2 に対しての $j=1$ の WP 計算による反応確率の初期相対並進エネルギー依存

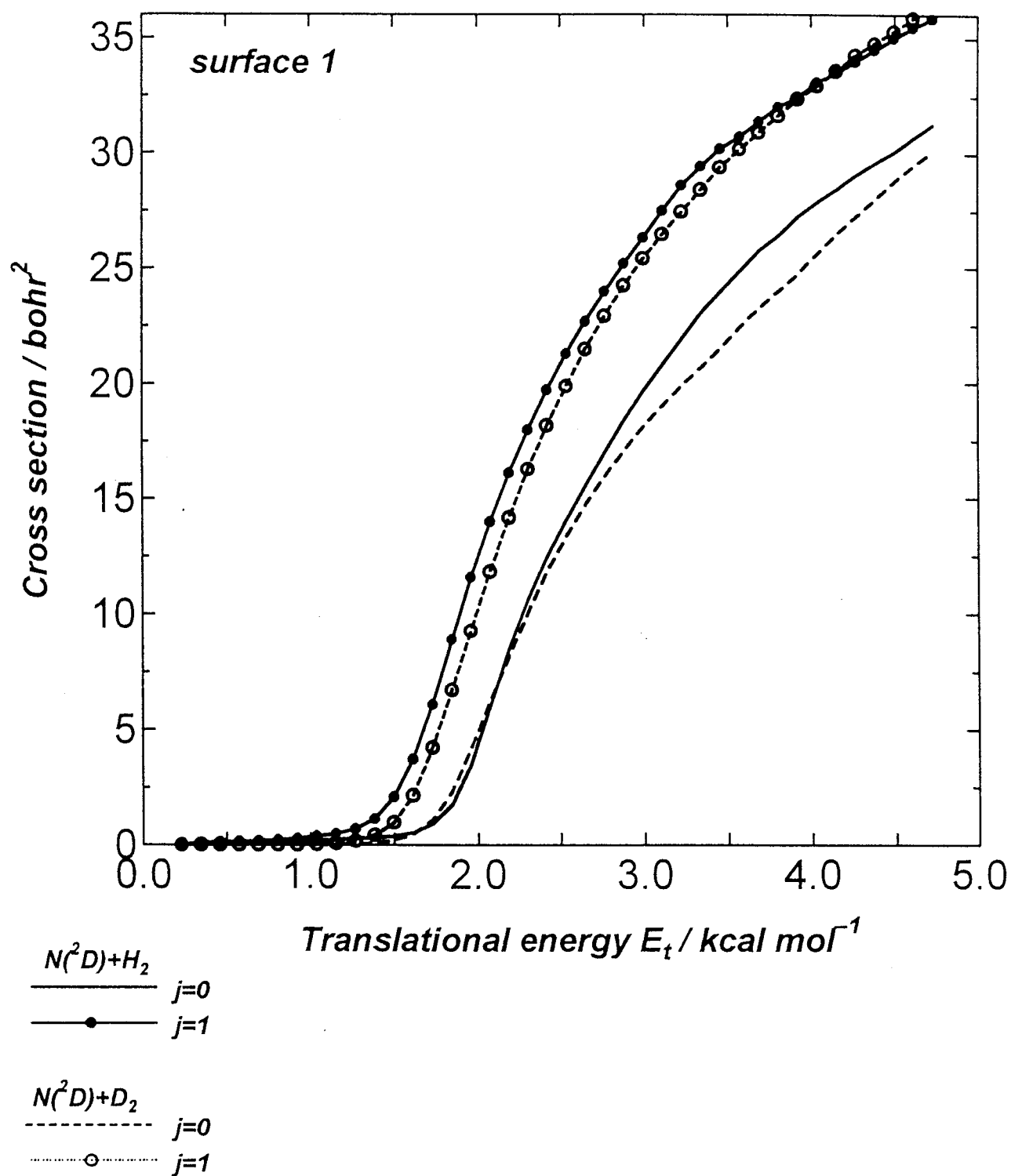


Figure 4.16: surface 1 に対しての $j=0$ 及び $j=1$ の WP 計算による反応断面積の初期相対並進エネルギー依存

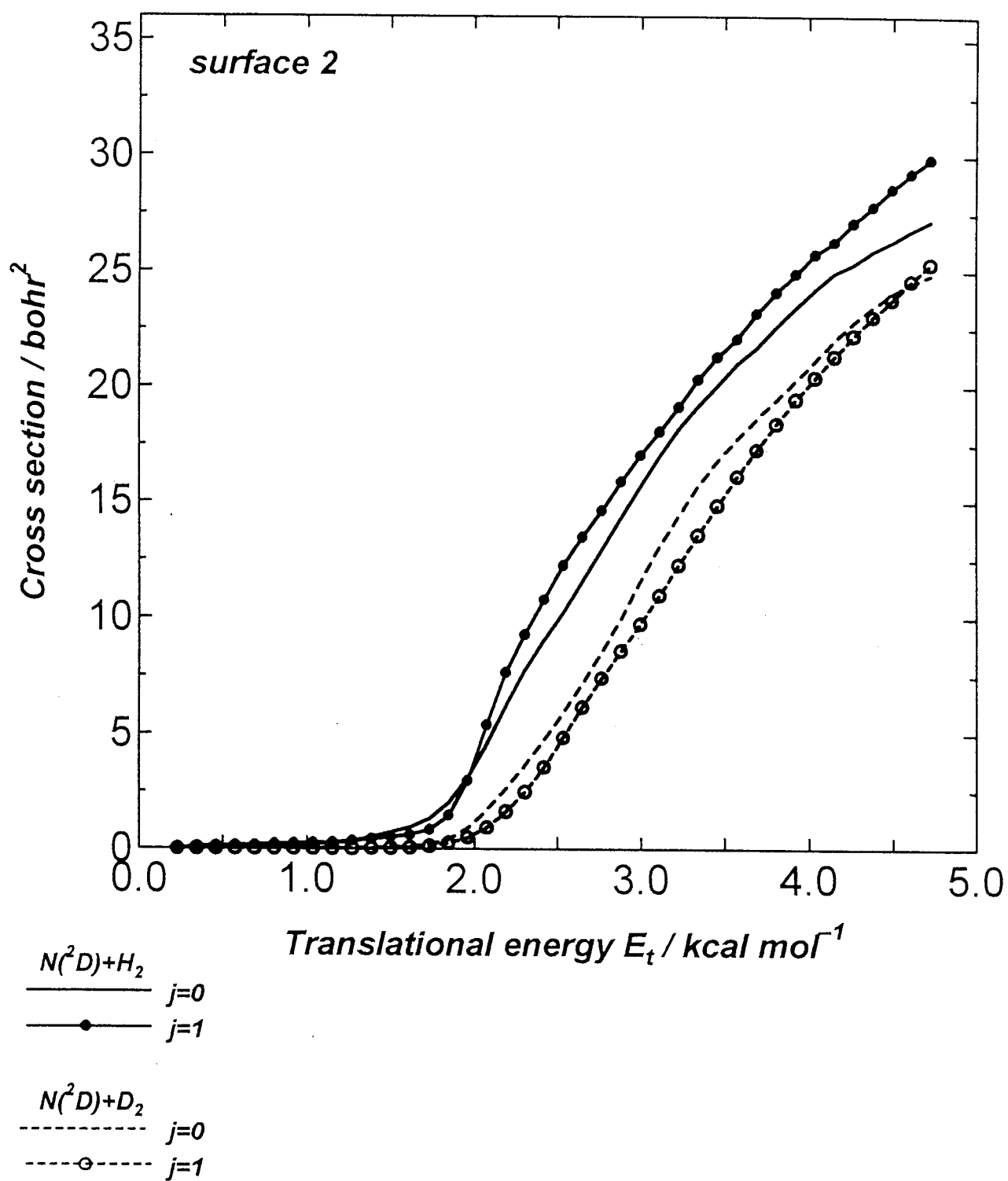
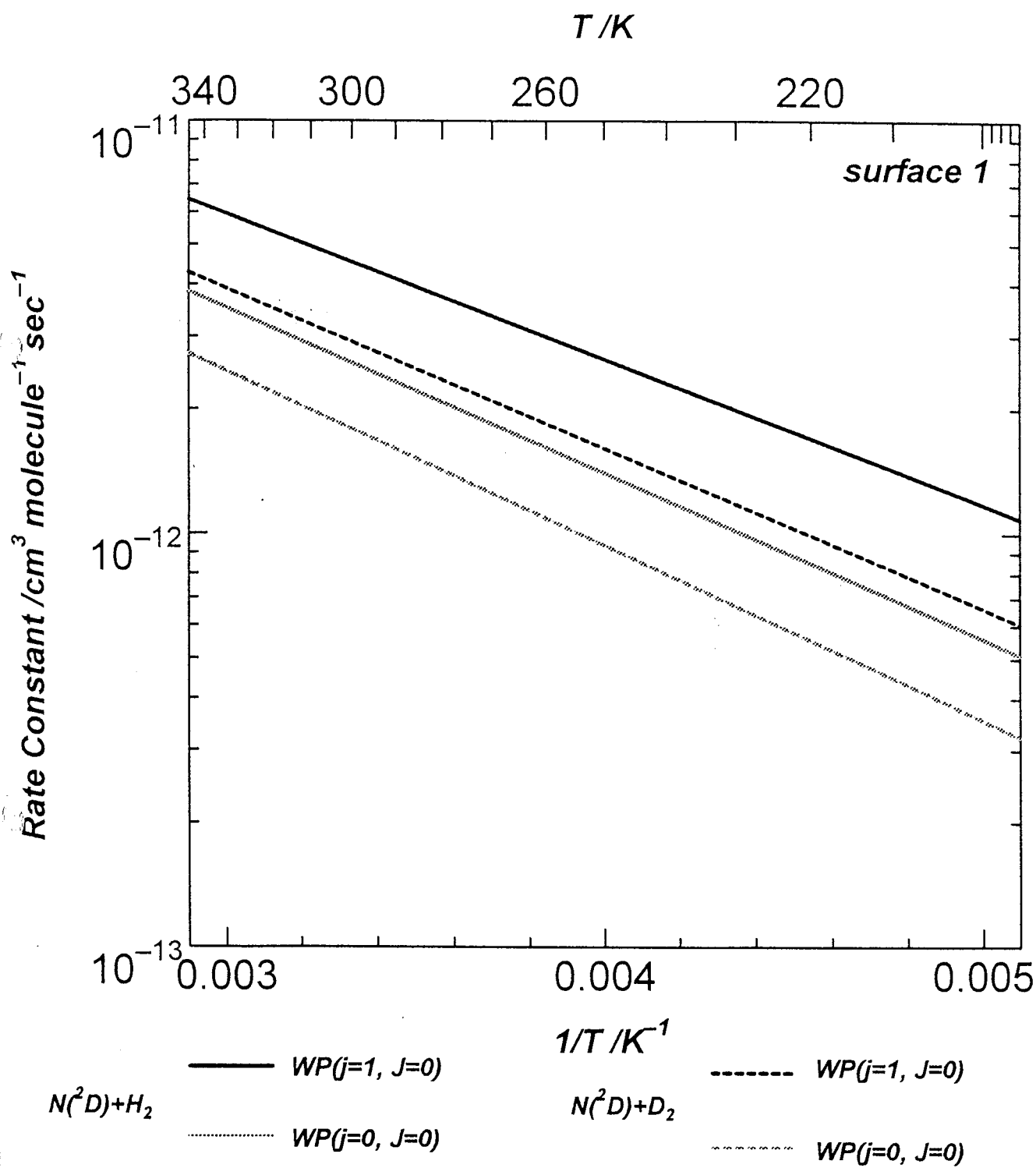
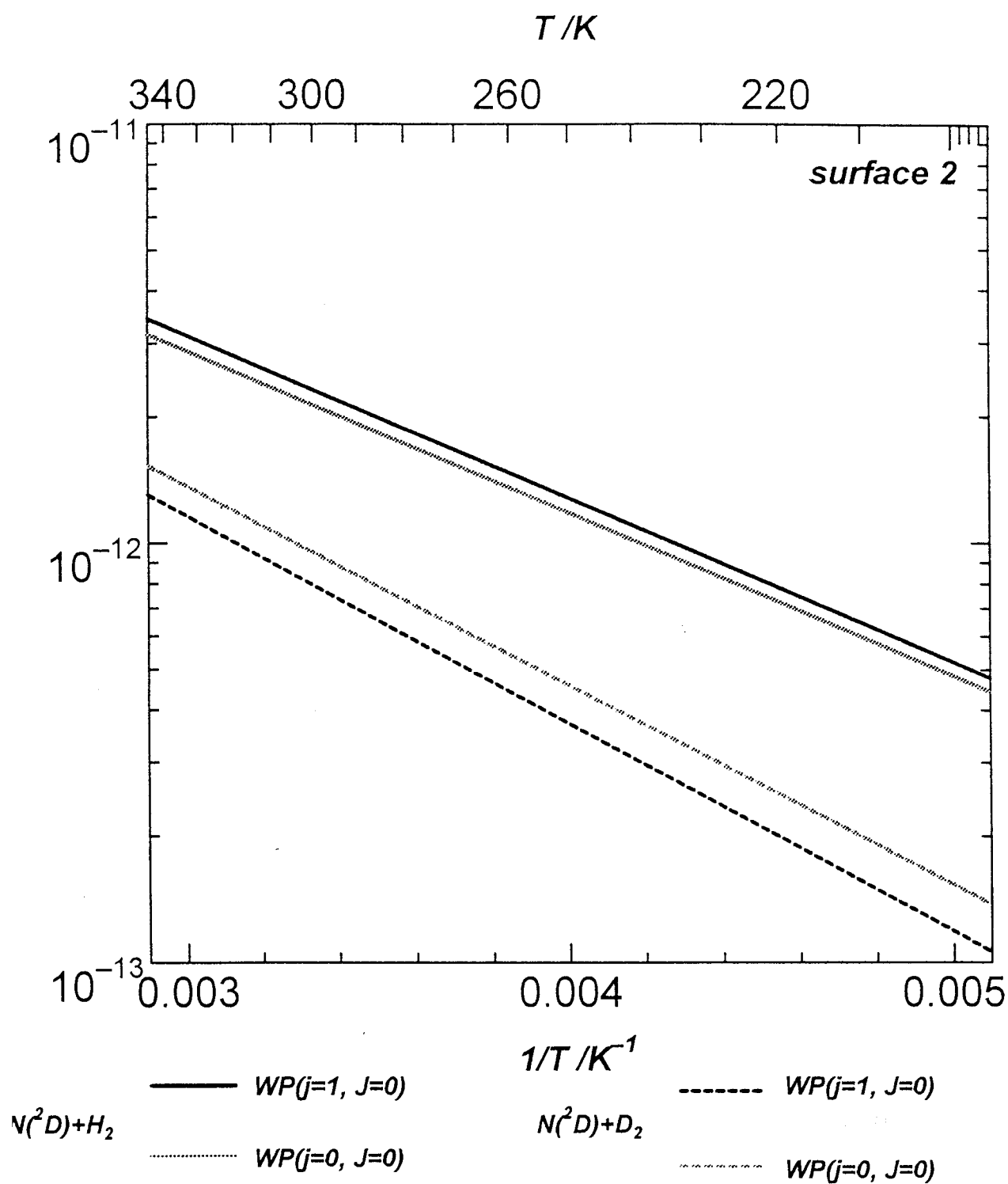


Figure 4.17: surface 2 に対しての $j=0$ 及び $j=1$ の WP 計算による反応断面積の初期相対並進エネルギー依存

Figure 4.18: surface 1における $j=1$ の WP 計算に対する反応速度定数の Arrhenius plot

Figure 4.19: surface 2における $j=1$ の WP 計算に対する反応速度定数の Arrhenius plot

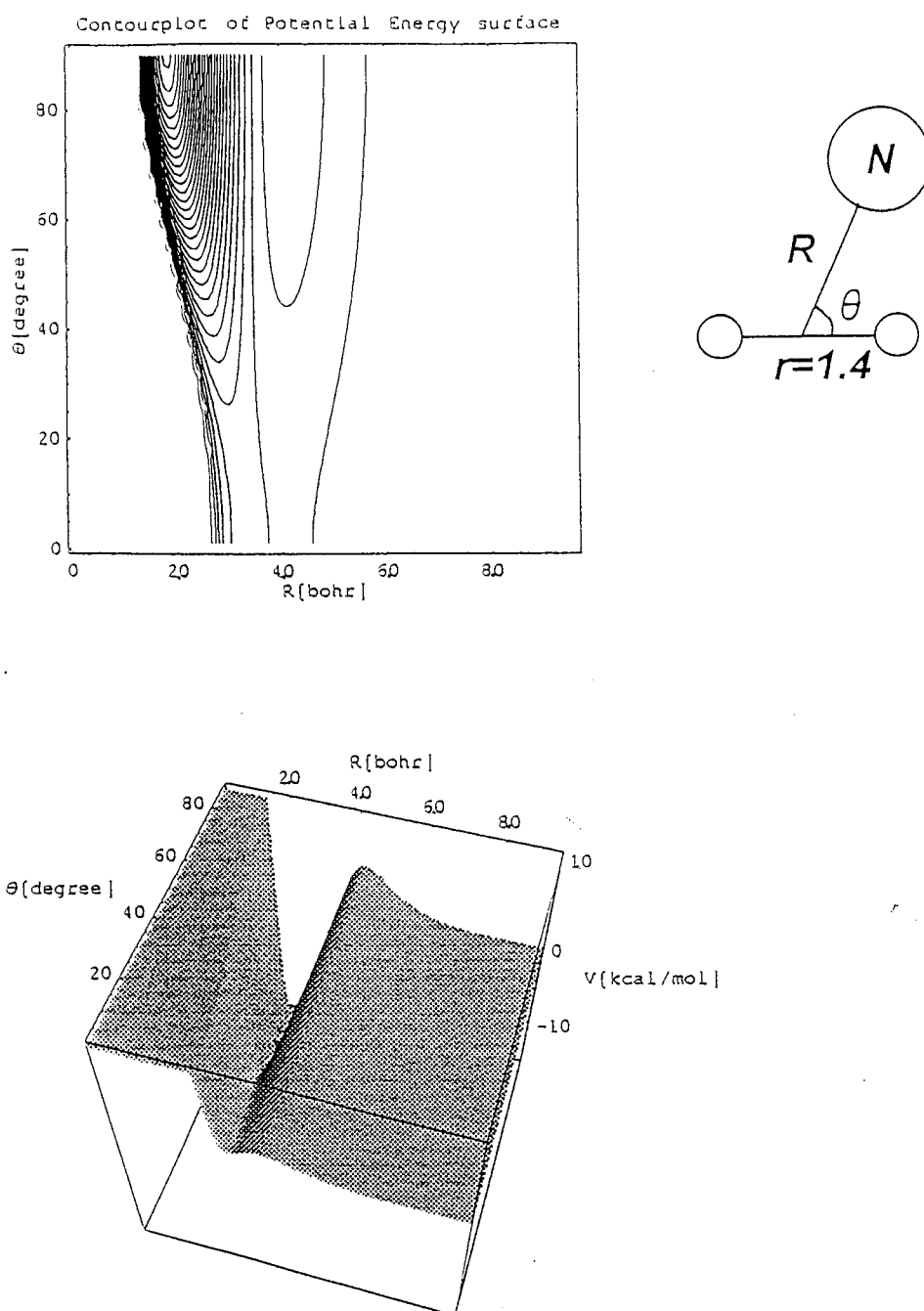


Figure 4.20: hh 分子の重心と N 原子間距離 R 及び bearing 角 θ についての surface 1 のポテンシャル等高線図
 H_2 原子間距離は 1.4 bohr で固定。エネルギー間隔は 2kcal mol^{-1} 。

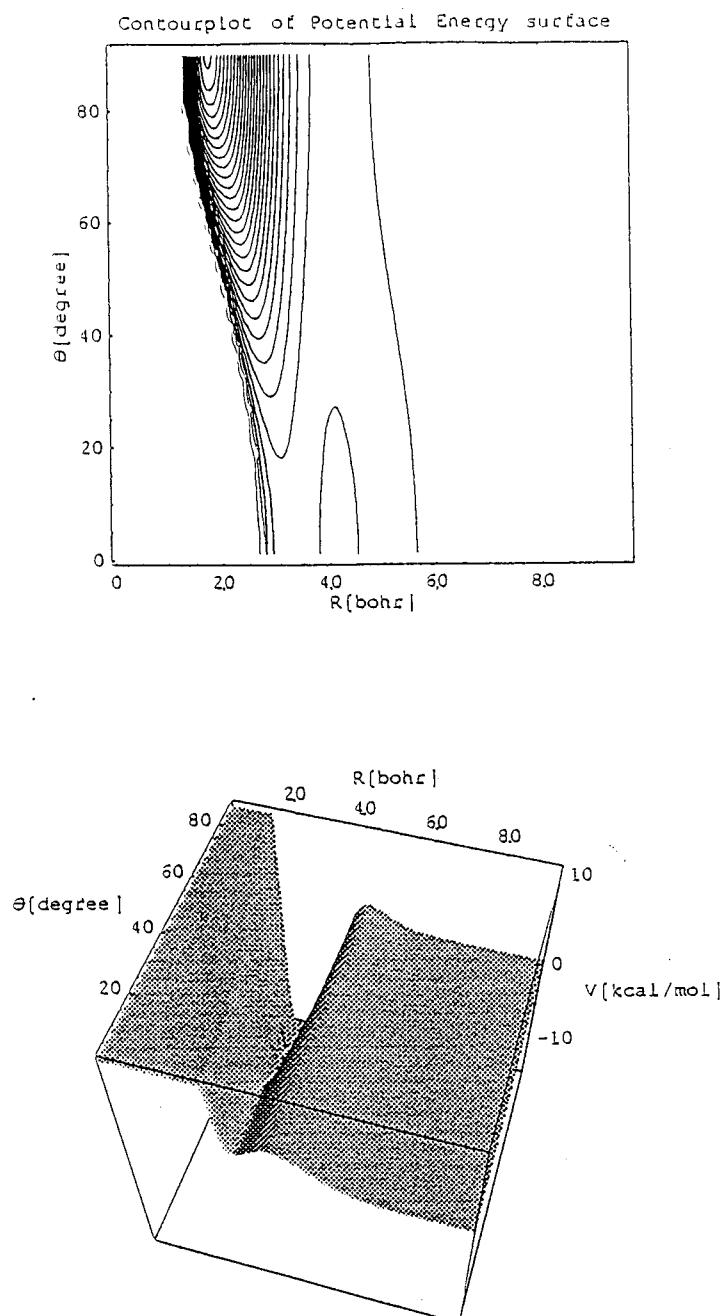
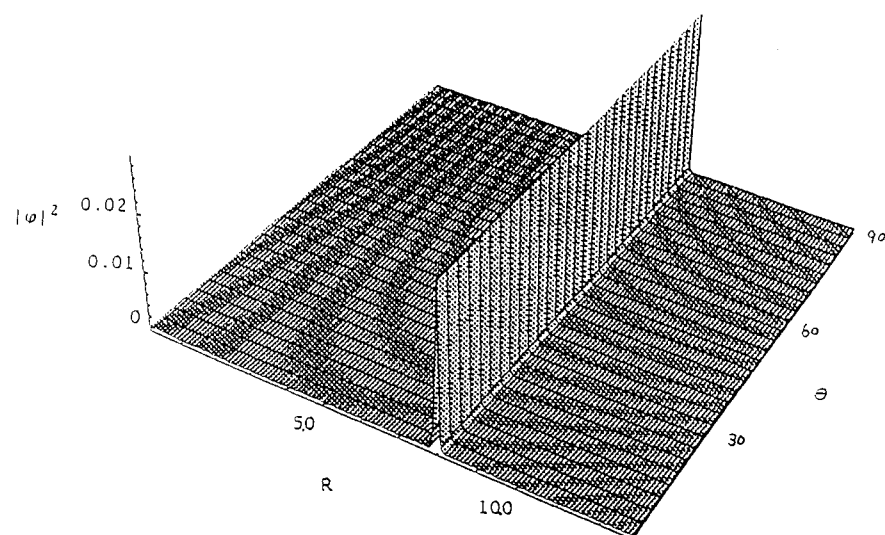
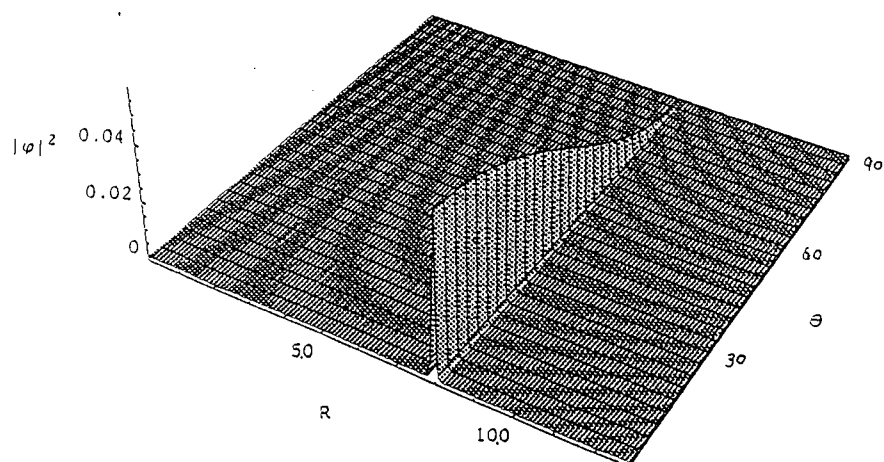


Figure 4.21: H_2 分子の重心とN原子間距離 R 及びbearing角 θ についてのsurface 2のポテンシャル等高線図
 H_2 原子間距離は1.4 bohrで固定。エネルギー間隔は 2kcal mol^{-1} 。



(* $j=0$ の wavepacket *)



(* $j=1$ の wavepacket *)

Figure 4.22: H_2 分子の重心と N 原子間距離 R 及び bearing 角 θ についての初期波束 3 次元図
上図 $j=0$ 、下図 $j=1$ 。

Table 4.1: surface 1 と surface 2 に対する WP 計算と QCT 計算の $j=0$ エネルギーしきい値

		$N(^2D) + H_2$	$N(^2D) + D_2$
surface 1	WP	1.6	1.5
	QCT	0.55	0.75
surface 2	WP	1.4	1.8
	QCT	1.8	1.9

Table 4.2: surface 1 と surface 2 の反応速度定数と Arrhenius parameter: $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2(j=0)$

		k(T)					A	Ea
		300K	270K	243K	229K	213K		
surface 1	WP	2.61	1.84	1.26	1.00	0.752	5.55	1.83
	QCT	7.81	6.57	5.41	4.81	4.13	3.71	0.929
surface 2	WP	2.16	1.54	1.06	0.853	0.647	4.18	1.77
	QCT	1.27	0.90	0.61	0.48	0.35	2.97	1.88
experimental		2.44	1.67	1.39	0.95	0.65	4.59	1.75

Rate constants in this table are calculated by J-shifting approximation. $k(T)/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $E_a/\text{ kcal mol}^{-1}$.

Table 4.3: surface 1 と surface 2 の反応速度定数と Arrhenius parameter: $N(^2D) + D_2(j=0)$

		k(T)					A	Ea
		300K	270K	243K	229K	213K		
surface 1	WP	1.80	1.26	0.842	0.661	0.483	4.54	1.93
	QCT	3.61	2.94	2.33	2.02	1.68	2.35	1.12
surface 2	WP	0.955	0.636	0.405	0.309	0.217	3.65	2.17
	QCT	0.63	0.45	0.30	0.24	0.17	1.54	1.90
experimental		1.37 ^a	1.12	0.80	0.53	0.37	3.90	1.92

Rate constants in this table are calculated by J-shifting approximation. $k(T)/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, and $E_a/\text{kcal mol}^{-1}$. ^a291K.

Table 4.4: surface 1 と surface 2 に対する WP 計算の $j=1$ エネルギーしきい値

	$N(^2D) + H_2$	$N(^2D) + D_2$
surface 1	1.2	1.3
surface 2	1.6	1.8

Table 4.5: surface 1 と surface 2 の $j=1$ の反応速度定数と Arrhenius parameter

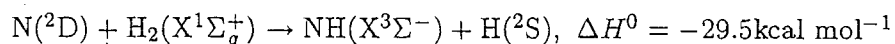
		k(T)					A	Ea
		300K	270K	243K	229K	213K		
surface 1	$N(^2D) + H_2$	4.57	3.37	2.41	1.97	1.53	6.73	1.61
	$N(^2D) + D_2$	2.92	2.10	1.46	1.17	0.874	5.63	1.77
surface 2	$N(^2D) + H_2$	2.35	1.67	1.15	0.923	0.699	4.61	1.78
	$N(^2D) + D_2$	0.798	0.522	0.327	0.246	0.170	3.56	2.26
experimental	$N(^2D) + H_2$	2.44	1.67	1.39	0.95	0.65	4.59	1.75
	$N(^2D) + D_2$	1.37 ^a	1.12	0.80	0.53	0.37	3.90	1.92

Rate constants in this table are calculated by J-shifting approximation. $k(T)/10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $A/10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $E_a/\text{kcal mol}^{-1}$. ^a291K.

5

結論

本研究で得られた結論を示す。



反応に関するポテンシャルエネルギー曲面を構築して、そのポテンシャルエネルギー曲面を用いて準古典軌道計算と量子波束理論計算を行った。計算により求められた反応速度定数、生成物の振動分布、生成物の回転分布、生成物の並進エネルギー分布および生成物の散乱角分布を、実験結果と比べることで反応ダイナミクスを研究した。また、あわせて最近提案されたポテンシャルエネルギー曲面を用いた計算結果と比較を行い、ポテンシャルエネルギー曲面に対する知見を得た。

(1) 反応速度定数

二つのポテンシャルエネルギー曲面を用いて準古典軌道計算と量子波束計算を行って反応速度定数を求めた。準古典軌道計算により求められた反応速度定数は実験値を再現していた。反応速度定数はポテンシャルエネルギーの入り口障壁の影響を強く受けることが分かった。量子波束計算は全角運動量が0の条件で行った。全角運動量が0より大きい反応確率をJ-shifting approximation 法により導出して反応速度定数を決定した。量子波束計算と全角

運動量を0にした準古典軌道計算の結果を比較することにより、ポテンシャルエネルギーのゼロ点エネルギーの反応速度定数への影響を調べた。また、反応分子の回転量子数0と1の計算を行った。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に共線的に近づく場合、回転量子数1の反応速度定数の方が回転量子数0の反応速度定数より大きな値になっていることがわかった。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に挿入して反応が起こる場合、回転量子数1の反応速度定数と回転量子数0の反応速度定数に大差がないことがわかった。 $j=0$ と $j=1$ を区別した反応速度定数が測定されれば、反応が挿入的に起こるか直接引き抜きの起こるかを推測することができると考えられる。

(2) 振動分布

準古典軌道計算を行って生成物の振動分布を求めた。3種のポテンシャルエネルギー曲面を用いた計算結果を比較することにより、生成物の振動分布に対する反応ダイナミクスを調べた。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に共線的に近づく場合は生成物の振動が励起しやすく、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を通ると、励起した振動が緩和していくことがわかった。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に挿入して反応が起こる場合は、生成物の振動は励起せず、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を通っても振動分布は変わらないことがわかった。以上により、振動分布を決める要因はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁と井戸の形状とエネルギーであることがわかった。

(3) 回転分布

準古典軌道計算を行って生成物の回転分布を求めた。3種のポテンシャルエネルギー曲面を用いた計算結果を比較することにより、生成物の回転分布に対する反応ダイナミクスを調べた。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に共線的に近づく場合は生成物の回転は励起せず、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を通ると、回転が励起されることがわかった。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子

軸に挿入して反応が起こる場合は、生成物の回転が励起しやすく、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を通っても回転分布は変わらないことがわかった。さらに、ポテンシャルエネルギー曲面出口での分子の配置が共線的だと回転は励起されず、曲がった配置をとると回転が励起されることがわかった。以上により、回転分布を決める要因はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁、井戸および出口での分子の幾何構造であることがわかった。

(4) 並進エネルギー分布と散乱角度分布

準古典軌道計算を行って生成物の並進エネルギー分布と散乱角度分布を求めた。3種のポテンシャルエネルギー曲面を用いた計算結果を比較することにより、生成物の散乱角度分布に対する反応ダイナミクスを調べた。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に共線的に近づいてポテンシャルエネルギー曲面の井戸を経由して反応が起こる場合は、低い衝突エネルギーでは後方散乱にピークを持つ分布となった。衝突エネルギーが高くなるにつれて等方的な散乱分布から前方散乱が強くなる傾向があった。後方散乱は $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に共線的に近づくことによって出現することがわかった。 $N(^2D)$ 原子が H_2 分子軸に挿入し、ポテンシャルエネルギー曲面の井戸を経由して反応が起こる場合は衝突エネルギーによらず等方的な分布になった。衝突係数つまり軌道角運動量は衝突エネルギーが大きくなると大きくなることが調べられ、前方散乱が強くなる原因が、大きな衝突係数によっていることがわかった。また、反応物の回転量子数について散乱角度分布は変化しないことも分かった。以上により、散乱角度分布を決める要因はポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁と井戸であることが分かった。

3種のポテンシャルエネルギー曲面を用いた計算結果を実験結果と比較した結果、反応速度定数の温度依存を再現しているものはsurface 2であった。振動分布を再現しているのはsurface SDであった。回転分布を再現しているのはsurface 1とsurface 2であった。並進エ

エネルギー分布と散乱角度分布を再現しているのはsurface 2とsurface SDであった。これらのことより、 $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反応は挿入反応が支配的であることが結論づけられたが、ポテンシャルエネルギー曲面の入り口障壁の高さや反応の終わりでのポテンシャルの性質も生成物の状態分布に大きな影響を与えていることが分かった。現実のポテンシャルエネルギー曲面は、入り口障壁の $C_{\infty v}$ 配置と C_{2v} 配置のエネルギー差はsurface SDと同程度であり、入り口障壁全体がsurface SDの入り口障壁全体よりも低いエネルギーであると考えられる。またポテンシャルエネルギー曲面の出口では、surface 2のように生成物が共線的に離れていく可能性が考えられる。さらに高レベルの*ab initio*計算とその曲面を用いた理論計算が必要だと考える。

本研究で用いられた量子波束計算では、反応確率、反応断面積および反応速度定数を導出した。しかし、その計算手法は確立されたものではない。精度を上げるためには、計算で使われたパラメーターをもっと吟味する必要がある。たとえば、座標をもっと大きくとり、さらに細かいグリッドで計算する必要がある。さらに、量子波束計算でも振動分布や回転分布などが求められる。計算の精度を良くして求めた振動分布や回転分布を実験結果や準古典軌道算の結果と比べることが必要である。準古典軌道計算は、現在までに多くの反応系で使われており実験結果をよく再現することから、信頼されている計算手法である。本研究でも、その信頼性を前提に考察を行った。しかし、その方法が絶対的な方法と過信することは危険である。どのような計算法がもっともよい計算方法であるかを調べることも研究の一分野になっていることを忘れてはならないのである。*ab initio*法によるポテンシャルエネルギー曲面の計算も実験技術も同様である。*ab initio*法によるポテンシャルエネルギー曲面の計算と反応ダイナミックスの理論計算および実験の三つのトライアングルがさらに発展することが望まれる。

参考文献

- [1] E.A. McCullough, Jr. and R.E. Wyatt, J. Chem. Phys. **54**, 3578 (1971).
- [2] E.A. McCullough, Jr. and R.E. Wyatt, J. Chem. Phys. **54**, 3592 (1971).
- [3] R.B. Walker, E.B. Stechel and J.C. Light, J. Chem. Phys. **69**, 2922 (1978).
- [4] F. Webster and J.C. Light, J. Chem. Phys. **90**, 300 (1989).
- [5] D. Neuhauser, M. Baer, R.S. Judson and D.J. Kouri, J. Chem. Phys. **90**, 5882 (1989).
- [6] Z.H. Zhang and W.H. Miller, J. Chem. Phys. **91**, 1528 (1989).
- [7] J.D. Kress, Z. Bačić, G.A. Parker and R.T. Pack, J. Phys. Chem. **94**, 8055 (1990).
- [8] T.J. Park and J.C. Light, J. Chem. Phys. **94**, 2946 (1991).
- [9] D. Neuhauser, R.S. Judson, D.J. Kouri, D.E. Adelman, N.E. Shafer, D.A.V. Kliner and R.N. Zare, Science **257**, 519 (1992).
- [10] S.L. Mielke, G.C. Lynch, D.G. Truhlar and D.W. Schwenke, J. Phys. Chem. **98**, 8000 (1994).
- [11] S.M. Auerbach and W.H. Miller, J. Chem. Phys. **100**, 1103 (1994).
- [12] J. Chang and N.J. Brown, J. Chem. Phys. **103**, 4097 (1995).

- [13] F.J. Aoiz, L. Bañares, T. Díez-Rojo, V.J. Herrero and V. Sáez Rábanos, *J. Phys. Chem.* **100**, 4071 (1996).
- [14] S.H.- Kowal and A. Persky, *Chem. Phys.* **222**, 29 (1997).
- [15] J. Dai and Z.H. Zhang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 699 (1997).
- [16] D. Neuhauser, R.S. Judson, M. Baer and D.J. Kouri, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 727 (1997).
- [17] D. M. Neumark, A. M. Wodtke, G. N. Robinson, C. C. Hayden, K. Shobatake, R. K. Sparks, T. P. Schafer and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **82**, 3067 (1985).
- [18] K. Tsukiyama, B. Katz and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **83**, 2889 (1985).
- [19] R. B. Bernstein, D. R. Herschbach and R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **91**, 5364 (1987).
- [20] H. R. Mayne, *J. Phys. Chem.* **92**, 6289 (1988).
- [21] T. Takayanagi and S. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 191 (1988).
- [22] J. A. Harrison, L. J. Isakson and H. R. Mayne, *J. Chem. Phys.* **91**, 6906 (1989).
- [23] D. E. Manolopoulos, M. D'Mello, R. E. Wyatt and R. B. Walker, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 482 (1990).
- [24] R.D. Levine, *J. Phys. Chem.* **94**, 8872 (1990).
- [25] G.W. Johnston, H. Kornweitz, I. Schechter, A. Persky, B. Katz, R. Bersohn and R.D. Levine, *J. Chem. Phys.* **94**, 2749 (1991).

- [26] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero and V. Sáez Rábanos, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 422 (1994).
- [27] F. J. Aoiz, L. Bañares, V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos, K. Stark and H. -J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 215 (1994).
- [28] F. J. Aoiz, M. Brouard, V. J. Herrero, V. Sáez Rábanos and K. Stark, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 487 (1997).
- [29] G. Dharmasena, T.R. Phillips, K.N. Shokhirev, G.A. Parker and M. Keil, *J. Chem. Phys.* **106**, 9950 (1997).
- [30] D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 673 (1997).
- [31] F. J. Aoiz, L. Bañares, B. Martínez-Haya, J.F. Castillo, D.E. Manolopoulos, K. Stark and H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6403 (1997).
- [32] M. Faubel, B. M.-Haya, L.Y. Rusin U. Tappe and J.P. Toennies, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6415 (1997).
- [33] W.B. Chapman, B.W. Blackmon and D.J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **107**, 8193 (1997).
- [34] M. Founargiotakis, S.C. Farantos, Ch. Skokos and G. Contopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 456 (1997).
- [35] G. Dharmasena, K. Copeland, J.H. Young, R.A. Lasell, T.R. Phillips, G.A. Parker and M. Keil, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6429 (1997).
- [36] P. Honvault and J.-M. Launay , *Chem. Phys. Lett.* **287**, 270 (1998).
- [37] T. Takayanagi and Y. Kurosaki, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 35 (1998).

- [38] J.F. Castillo and D.E. Manolopoulos, *Faraday Discuss.* **110**, 119 (1998).
- [39] R.F. Heidner III and D. Husain, *International Journal of Chemical Kinetics* **V**, 819 (1973).
- [40] K. S. Sorbie and J. N. Murrell, *Molec. Phys.* **29**, 1387 (1975).
- [41] J.A. Davidson, C.M. Sadowski, H.I. Schiff, G.E. Streit, C.J. Howard, D.A. Jennings and A.L. Schmeltekopf, *J. Chem. Phys.* **64**, 57 (1976).
- [42] J.A. Davidson, H.I. Schiff, G.E. Streit, J.R. McAfee, A.L. Schmeltekopf and C.J. Howard, *J. Chem. Phys.* **67**, 5021 (1977).
- [43] A. C. Luntz, R. Schinke, W. A. Lester, Jr. and Hs. H. Günthard, *J. Chem. Phys.* **70**, 5908 (1979).
- [44] R. Schinke and W. A. Lester, Jr., *J. Chem. Phys.* **72**, 3754 (1980).
- [45] G.K. Smith and J.E. Bultler, *J. Chem. Phys.* **73**, 2243 (1980).
- [46] L. Holmlid and K. Rynefors, *Chem. Phys.* **60**, 393 (1981).
- [47] P. A. Whitlock, J. T. Muckerman and P. M. Kroger, *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*, ed. D. G. Truhlar (Plenum Press, New York, 1981, p. 551).
- [48] R. J. Buss, P. Casavecchia, T. Hirooka, S. J. Sibener and Y. L. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 386 (1981).
- [49] P. A. Whitlock, J. T. Muckerman and E. R. Fisher, *J. Chem. Phys.* **76**, 4468 (1982).
- [50] S. W. Ransome and J. S. Wright, *J. Chem. Phys.* **77**, 6346 (1982).
- [51] L. J. Dunne and J. N. Murrell, *Molec. Phys.* **50**, 635 (1983).

- [52] J. E. Butler, R. G. MacDomald, D. J. Donaldson and J. J. Sloan, Chem. Phys. Lett. **95**, 183 (1983).
- [53] J. N. Murrell and S. Carter, J. Phys. Chem. **88**, 4887 (1984).
- [54] P. A. Elofson, K. Rynefors and L. Holmlid, Chem. Phys. **100**, 39 (1985).
- [55] G. M. Jursich and J. R. Wiesenfeld, Chem. Phys. Lett. **119**, 511 (1985).
- [56] K. Rynefors, P. A. Elofson and L. Holmlid, Chem. Phys. **100**, 53 (1985).
- [57] M. S. Fitzcharles and G. C. Schatz, J. Phys. Chem. **90**, 3634 (1986).
- [58] Y. Huang, Y. Gu, C. Liu, X. Yang and Y. Tao, Chem. Phys. Lett. **127**, 432 (1986).
- [59] J. E. Butler, G. M. Jursich, I. A. Watson and J. R. Wiesenfeld, J. Chem. Phys. **84**, 5365 (1986).
- [60] P.M. Aker and J.J. Sloan, J. Chem. Phys. **85**, 1412 (1986).
- [61] C. B. Cleveland, G. M. Jursich, M. Troler and J. R. Wiesenfeld, J. Chem. Phys. **86**, 3253 (1987).
- [62] P. J. Kuntz, B. I. Niefer and J. J. Sloan, J. Chem. Phys. **88**, 3629 (1988).
- [63] S.P. Walch and L.B. Harding, J. Chem. Phys. **88**, 7653 (1988).
- [64] J. J. Sloan, J. Phys. Chem. **92**, 18 (1988).
- [65] P. Jensen, J. Mol. Spectrosc **133**, 438 (1989).
- [66] L. J. Dunne, Chem. Phys. Lett. **158**, 535 (1989).
- [67] J. K. Badenhoop, H. Koizumi and G. C. Schatz, J. Chem. Phys. **91**, 142 (1989).

- [68] T.J. Sears, G.E. Hall and J.J.F. McAndrew, *J. Chem. Phys.* **91**, 5201 (1989).
- [69] A. Lebéhot, S. Drawin, F. Aguilon, R. Campargue and X. Chapuisat, *J. Chem. Phys.* **92**, 7340 (1990).
- [70] P.J. Kuntz, B.I. Niefer and J.J. Sloan, *Chem. Phys.* **151**, 77 (1991).
- [71] P.A. Berg, J.J. Sloan and P.J. Kuntz, *J. Chem. Phys.* **95**, 8038 (1991).
- [72] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki and H. L. Kim, *J. Phys. Chem.* **96**, 10622 (1992).
- [73] K. Mikulencky and K.-H. Gericke, *J. Chem. Phys.* **96**, 7490 (1992).
- [74] S. Koppe, T. Laurent, P.D. NalK, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, T. Arusi-Parpar, I. Bar and S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 546 (1993).
- [75] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb and M.J. Molinas, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL publication 94-26(Jet Propulsion Laboratory, 1994).
- [76] T. Laurent, P.D. NalK, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, T. Arusi-Parpar, I. Bar and S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 343 (1995).
- [77] D.-C. Che and K. Liu, *J. Chem. Phys.* **103**, 5164 (1995).
- [78] R. K. Talukdar and A. R. Ravishankara, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 177 (1996).
- [79] A. J. Alexander, F. J. Aoiz, M. Brouard and J. P. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 561 (1996).

- [80] A. J. Alexander, F. J. Aoiz, M. Brouard, I. Burak Y. Fujimura, J. Short and J. P. Simons, Chem. Phys. Lett. **262**, 589 (1996).
- [81] T.-S. Ho, T. Hollebeek, H. Rabitz, L. B. Harding and G. C. Schatz, J. Chem. Phys. **105**, 10472 (1996).
- [82] J.P. Simons, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 4095 (1997).
- [83] A.J. Alexander, F.J. Aoiz, L. Bañares, M. Brouard, J. Short and J.P. Simons, J. Phys. Chem. A **101**, 7544 (1997).
- [84] Y.-T. Hsu and K. Liu, J. Chem. Phys. **107**, 1664 (1997).
- [85] G.C. Schatz, A. Papaioannou, L.A. Pederson, L.B. Harding, T. Hollebeek, T.-S. Ho and H. Rabitz, J. Chem. Phys. **107**, 2340 (1997).
- [86] Y.-T. Hsu, J.-H. Wang and K. Liu, J. Chem. Phys. **107**, 2351 (1997).
- [87] J. Dai, J. Chem. Phys. **107**, 4934 (1997).
- [88] K. Furuya, F. Koba and T. Ogawa, J. Chem. Phys. **107**, 4979 (1997).
- [89] A. J. Alexander, F. J. Aoiz, L. Bañares, M. Brouard, V. J. Herrero and J. P. Simons, Chem. Phys. Lett. **278**, 313 (1997).
- [90] A. J. C. Varandas, A. I. Voronin, A. Riganelli and P. J. S. B. Caridade, Chem. Phys. Lett. **278**, 325 (1997).
- [91] M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, E. H. van Kleef, G. G. Volpi, P. J. Kuntz and J. J. Sloan, J. Chem. Phys. **108**, 6698 (1998).
- [92] M. Ahmed, D.S. Peterka and A.G. Suits, Chem. Phys. Lett. **301**, 372 (1999).

- [93] R. T. Pack, J. Chem. Phys. **60**, 633 (1974).
- [94] P. McGuire and D.J. Kouri, J. Chem. Phys. **60**, 2488 (1974).
- [95] R.B. Walker, J.C. Light and A. A-Siczek, J. Chem. Phys. **64**, 1166 (1976).
- [96] J.C. Light and R.B. Walker, J. Chem. Phys. **65**, 1598 (1976).
- [97] J.C. Light and R.B. Walker, J. Chem. Phys. **65**, 4272 (1976).
- [98] G.C. Schatz and A. Kuppermann, J. Chem. Phys. **65**, 4642 (1976).
- [99] D.J. Zvijac and J.C. Light, Chem. Phys. **12**, 237 (1976).
- [100] B.R. Johnson, J. Chem. Phys. **67**, 4086 (1977).
- [101] E.B. Stechel, R.B. Walker and J.C. Light, J. Chem. Phys. **69**, 3518 (1978).
- [102] B.R. Johnson, J. Chem. Phys. **69**, 4678 (1978).
- [103] G.A. Parker, T.G. Schmaiz and J.C. Light, J. Chem. Phys. **73**, 1757 (1980).
- [104] G.A. Parker, J.C. Light and B.R. Johnson, Chem. Phys. Lett. **73**, 572 (1980).
- [105] L.D. Thomas, M.H. Alexander, B.R. Johnson, W.A. Lester, Jr., J.C. Light, K.D. McLenithan, G.A. Parker, M.J. Redmon, T.G. Schmalz, D. Secrest and R.B. Walker, J. Comput. Phys. **41**, 407 (1981).
- [106] R.T. Pack and G.A. Parker, J. Chem. Phys. **87**, 3888 (1987).
- [107] N. Sathyamurthy, M. Baer and T. Joseph, Chem. Phys. **114**, 73 (1987).
- [108] R.M. Whitnell and J.C. Light, J. Chem. Phys. **90**, 1774 (1989).
- [109] G.C. Schatz and J. Dyck, Chem. Phys. Lett. **188**, 11 (1992).

- [110] D.C. Clary and G.C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **99**, 4578 (1993).
- [111] J.V. Lill, G.A. Parker and J.C. Light, *Chem. Phys. Lett.* **89**, 483 (1982).
- [112] J. Tennyson and B.T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* **77**, 4061 (1982).
- [113] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **81**, 3967 (1984).
- [114] Z. Bačić and J.C. Light, *J. Chem. Phys.* **85**, 4594 (1986).
- [115] Z. Bačić and J.C. Light, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- [116] A. Ohsaki and H. Nakamura, *Phys. Rep.* **187**, 1 (1990).
- [117] N. Balakrishnan and N. Sathyamurthy, *Comp. Phys. Commun.* **63**, 209 (1991).
- [118] J.M. Bowman, *J. Phys. Chem.* **95**, 4960 (1991).
- [119] A. Untch, K. Weide and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **95**, 6496 (1991).
- [120] C.E. Dateo and H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **95**, 7392 (1991).
- [121] S. Takada, A. Ohsaki and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **96**, 339 (1992).
- [122] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*(Cambridge University Press, 1993).
- [123] R. Sadeghi and R.T. Skodje, *J. Chem. Phys.* **99**, 5126 (1993).
- [124] D.H. Zhang and J.Z.H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **99**, 5615 (1993).
- [125] K. Moribayashi, S. Takada and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **96**, 4284 (1994).
- [126] D.H. Zhang and J.Z.H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **100**, 2697 (1994).
- [127] D.H. Zhang and J.Z.H. Zhang, *J. Chem. Phys.* **101**, 1146 (1994).

- [128] Z.T. Cai, D.H. Zhang and J.Z.H. Zhang, J. Chem. Phys. 100, 5631 (1994).
- [129] D.H. Zhang, J.Z.H. Zhang, Y. Zhang, D. Wang and Q. Zhang, J. Chem. Phys. 102, 7400 (1995).
- [130] E.M. Goldfield, S.K. Gray and G.C. Schatz, J. Chem. Phys. 102, 8807 (1995).
- [131] D.H. Zhang and J.C. Light, J. Chem. Phys. 104, 6184 (1996).
- [132] R. Chen and H. Guo, Chem. Phys. Lett. 261, 605 (1996).
- [133] A. Aguado, M. Paniagua, M. Lara and O. Roncero, J. Chem. Phys. 106, 1013 (1997).
- [134] Y.C. Zhang, L.X. Zhan, Q.G. Zhang, W. Zhu and J.Z.H. Zhang, Chem. Phys. Lett. 300, 27 (1999).
- [135] W. Heitler and F. London, Z. Phys., 44, 455 (1927).
- [136] F. London, Probleme der modernen Physik(Sommerfeld Festschrift, 1928, p.104).
- [137] H. Eyring and M. Polanyi, Z. Phys. Chem., B12, 279 (1931).
- [138] S. Sato, J. Chem. Phys. 23, 592,2465 (1955).
- [139] B. Liu, J. Chem. Phys. 58, 1925 (1973).
- [140] P. Siegbahn and B. Liu, J. Chem. Phys. 68, 2457 (1978).
- [141] B. Liu, J. Chem. Phys. 80, 581 (1984).
- [142] D.G. Truhlar and C.J. Horowitz, J. Chem. Phys. 68, 2466 (1978).
- [143] A.J.C Varandas, F.B. Brown, C.A. Mead, D.G. Truhlar and N.C. Blais, J. Chem. Phys. 86, 6258 (1987).

- [144] A.I. Boothroyd, W.J. Keogh, P.G. Martin and M.R. Peterson, *J. Chem. Phys.* **95**, 4343 (1991).
- [145] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3543 (1963).
- [146] J.C. Tully, *J. Chem. Phys.* **58**, 1396 (1973).
- [147] R.J. Donovan and D. Husain, *Chem. Rev.* **70**, 489 (1970).
- [148] C.T. Cheah, M.A.A. Clyne and P.D. Whitefield, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **76**, 711 (1980).
- [149] C.T. Cheah, and M.A.A. Clyne, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **76**, 1543 (1980).
- [150] D. Husain, S. K. Mitra and A. N. Young, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 1721 (1974).
- [151] G. Black, R. L. Sharpless, T. G. Slanger and D. C. Lorents, *J. Chem. Phys.* **62**, 4266 (1975).
- [152] B. Fell, I. V. Rivas and D. L. McFadden, *J. Phys. Chem.* **85**, 224 (1981).
- [153] P. D. Whitefield and F. E. Hovis, *Chem. Phys. Lett.* **135**, 454 (1987).
- [154] L. G. Piper, M. E. Donahue and W. T. Rawlins, *J. Phys. Chem.* **91**, 3883 (1987).
- [155] J. A. Dodd, S. J. Lipson, D. J. Flanagan and W. A. M. Blumberg, *J. Chem. Phys.* **94**, 4301 (1991).
- [156] T. Suzuki, Y. Shihira, T. Sato, H. Umemoto and S. Tsunashima, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 995 (1993).

- [157] H. Kobayashi, T. Takayanagi, K. Yokoyama, T. Sato and S. Tsunashima, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, 3771 (1995).
- [158] T. Takayanagi, H. Kobayashi and S. Tsunashima, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, 1311 (1996).
- [159] H. Umemoto and K. Matsumoto, J. Chem. Phys. 104, 9640 (1996).
- [160] H. Umemoto, T. Asai and Y. Kimura, J. Chem. Phys. 106, 4985 (1997).
- [161] H. Umemoto, Chem. Phys. Lett. 292, 594 (1998).
- [162] H. Umemoto, N. Hachiya, E. Matsunaga, A. Suda and M. Kawasaki, Chem. Phys. Lett. 296, 203 (1998).
- [163] H. Kobayashi, T. Takayanagi and S. Tsunashima, Chem. Phys. Lett. 277, 20 (1997).
- [164] P. Jensen, R. J. Buenker, G. Hirsch and S. N. Rai, Molec. Phys. 70, 443 (1990).
- [165] M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, P. Casavecchia, G.G. Vlopi, L.A. Pederson, G.C. Schatz, G. Lendvay, L.B. Harding, T. Hollebeek, T-S. Ho and H. Rabitz, J. Chem. Phys. 110, 8857 (1999).
- [166] L.A. Pederson, G.C. Schatz, T-S. Ho, T. Hollebeek, H. Rabitz, L.B. Harding and G. Lendvay, J. Chem. Phys. 110, 9091 (1999).
- [167] P. Honvault and J-M. Launay, J. Chem. Phys. 111, 6665 (1999).
- [168] H. Umemoto, N. Terada and K. Tanaka, J. Chem. Phys. 112, 5762 (2000).
- [169] L.A. Pederson, G.C. Schatz, T. Hollebeek, T-S. Ho, H. Rabitz, L.B. Harding, J. Phys. Chem. A 104, 2301 (2000).

- [170] T. Takayanagi, private communication.
- [171] M. Dupuis, J. D. Watts, H. O. Villar and G. J. B. Hurst, HONDO Version 7, IBM Corporation, Scientific and Engineering Computations, Kingston, New York, 12401.
- [172] P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- [173] C. L. Pekeris, Phys. Rev. **45**, 98 (1934).
- [174] D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, Atom-molecule collision theory, eds. R. B. Bernstein(Plenum Press, New York, 1979).
- [175] T. Peng, D.H. Zhang, J.Z.H. Zhang and R. Schinke, Chem. Phys. Lett. **248**, 37 (1996).
- [176] W.H. Press, B.P Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, Numerical recipes in C(Cambridge University Press 1988).