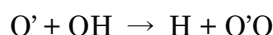


反応 $O+OH \rightarrow H+O_2$ における非統計性と反応動力学

(北大電子研*, Univ. Bordeaux**) ○河合 信之輔*, 小松崎 民樹*, Pascal Larrégaray**

【序】 化学反応がどのような時に完全な統計的過程とみなせ、またどのような時に初期条件の記憶が残るのかは、反応動力学研究の上で主要な問いの一つである。本研究では、燃焼化学や大気化学における中心的な過程の一つとして知られる以下の反応を取り上げて、統計理論の妥当性を検討する。



ここでプライムは2つのO原子を区別するために用いる。この反応の反応断面積は統計理論による予測の半分程度にしかならず、統計性が破れていることを示している。一方で、生成物 O_2 の振動回転状態分布は統計分布と非常によく一致するという興味深い振舞いが見出されている[1]。反応断面積が統計理論より小さくなるのは、ポテンシャル面上の最安定構造である HO_2 中間体に対応する井戸に捕獲されずに反応物側に戻る軌道の存在を示唆しており、一方、中間体領域に捕獲された後は効率的なエネルギー交換が起こっていると考えられる。本研究ではこの反応の入口における、 HO_2 中間体への捕獲過程の動力学を理論的に考察する。3原子系の反応は全角運動量をゼロにしても3自由度の系であり、ポアンカレ断面を用いた動力学の可視化が困難である。本研究では特別な座標変換により系の実効的な自由度を2に落とす次元縮約の手法[3]を用いて系の動力学を解析する。

【計算】 文献[2]のポテンシャルエネルギー面を用いて準古典軌道計算によるシミュレーションを行った。OHにゼロ点振動に対応するエネルギーを与え、衝突エネルギーは0.1 eVとした。本研究では主にOHの初期回転エネルギーと衝突係数がゼロの場合の運動を考察する。図1に示すように、 HO_2 中間体に対応する極小点まわりの井戸に入りながらもすぐに跳ね返されて反応物側に出ていく軌道の存在が確認された。

【理論】 HO_2 中間体における基準振動座標を求め、その作用変数(I_1, I_2, I_3)と角変数($\theta_1, \theta_2, \theta_3$)の関数として系のハミルトニアンを書くと以下のようなになる。

$$H = i\omega_1 I_1 + i\omega_2 I_2 + i\omega_3 I_3 + \sum_{j,k} \alpha_{jk} I_1^{j_1/2} I_2^{j_2/2} I_3^{j_3/2} \exp[i(k_1 \theta_1 + k_2 \theta_2 + k_3 \theta_3)]$$

ここで、基準振動の番号付けは1,2,3がそれぞれOH伸縮、HOO'変角、OO'伸縮であり、対応す

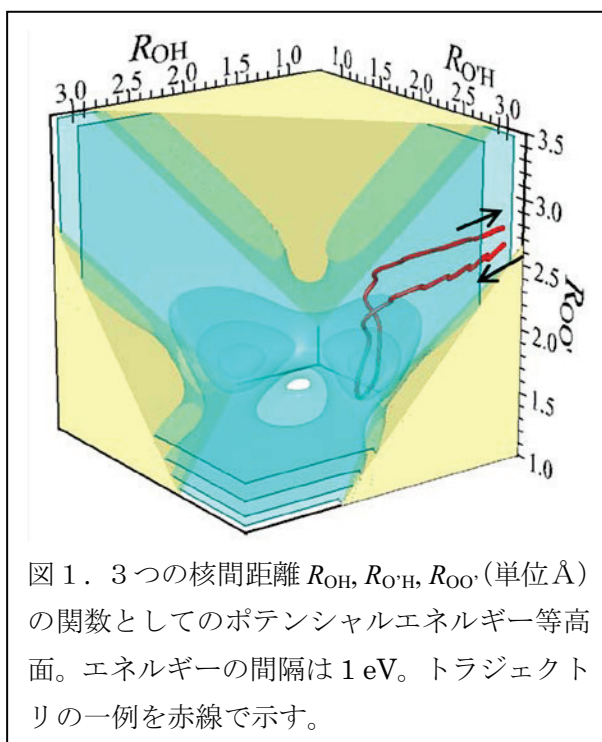


図1. 3つの核間距離 R_{OH} , $R_{O'H}$, $R_{OO'}$ (単位 Å) の関数としてのポテンシャルエネルギー等高面。エネルギーの間隔は1 eV。トラジェクトリの一例を赤線で示す。

る基準振動数は $\omega_1 = 3643 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1433 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 1118 \text{ cm}^{-1}$ である。最初3項は調和振動子近似に対応する。残りの項は振動モード間の相互作用を表し、これは角変数についてはフーリエ級数、作用変数については半整数の冪で展開できる。 α_{jk} が展開係数、 $(j_1, j_2, j_3, k_1, k_2, k_3)$ は全て整数である。モード間相互作用があるために調和近似の作用変数は定数にならず、各自由度を独立に扱うことが出来ない。そこで、本研究では標準形理論という手法により座標変換 $(\theta_1, \theta_2, \theta_3, I_1, I_2, I_3) \mapsto (\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2, \bar{\theta}_3, \bar{I}_1, \bar{I}_2, \bar{I}_3)$ を施し、ハミルトニアンを以下の形に変換できることを見出した。

$$\bar{H} = i\omega_1 \bar{I}_1 + i\omega_2 \bar{I}_2 + i\omega_3 \bar{I}_3 + \sum_J \sum_{3k_1+k_2+k_3=0} \beta_{\mu-1, jk} \bar{I}_1^{j_1/2} \bar{I}_2^{j_2/2} \bar{I}_3^{j_3/2} \exp[i(k_1 \bar{\theta}_1 + k_2 \bar{\theta}_2 + k_3 \bar{\theta}_3)]$$

即ち、 $3k_1 + k_2 + k_3 = 0$ を満たすもの以外の (k_1, k_2, k_3) の組合せが現れない形にできた。この時、polyad として知られる $\bar{I}_p := 3\bar{I}_1 + \bar{I}_2 + \bar{I}_3$ という量が保存量になる。係数に現れる 3,1,1 は、この系の基準振動数がおよそ 3:1:1 の比であることに起因する。さらに次の座標変換により

$$\begin{aligned} \bar{I}_A &:= \bar{I}_2 & \bar{\theta}_A &:= \bar{\theta}_2 - \bar{\theta}_3 \\ \bar{I}_B &:= \bar{I}_1 & \bar{\theta}_B &:= \bar{\theta}_1 - 3\bar{\theta}_3 \\ \bar{I}_p &:= 3\bar{I}_1 + \bar{I}_2 + \bar{I}_3 & \bar{\theta}_p &:= \bar{\theta}_3 \end{aligned}$$

ハミルトニアンは $\bar{\theta}_p$ を含まない次の形になる。

$$\bar{H} = \sum_k \eta_k(\bar{I}_A, \bar{I}_B, \bar{I}_p) \exp[i(k_A \bar{\theta}_A + k_B \bar{\theta}_B)]$$

$\eta_k(\bar{I}_A, \bar{I}_B, \bar{I}_p)$ は展開係数で $(\bar{I}_A, \bar{I}_B, \bar{I}_p)$ の関数である。この形にすることにより、系は“位置座標” $(\bar{\theta}_A, \bar{\theta}_B)$ と“共役運動量” (\bar{I}_A, \bar{I}_B) で張られる2自由度の系とみなす事ができる。この2自由度系のダイナミクスを解析するために、トラジェクトリが特定の断面（ここでは $\bar{\theta}_A = 0$ と取る）を通過した点をプロットするポアンカレ断面という手法を用いる

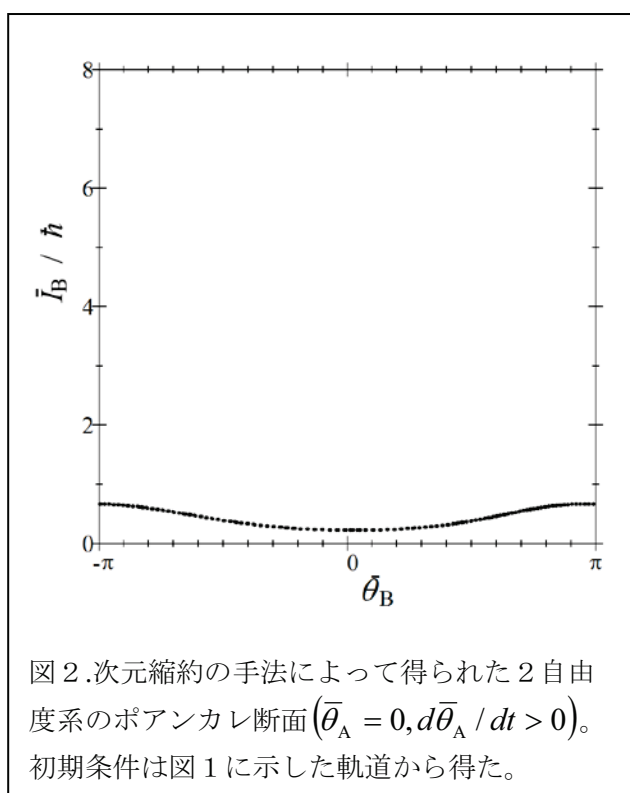


図2.次元縮約の手法によって得られた2自由度系のポアンカレ断面 ($\bar{\theta}_A = 0, d\bar{\theta}_A/dt > 0$)。初期条件は図1に示した軌道から得た。

断面（ここでは $\bar{\theta}_A = 0$ と取る）を通過した点をプロットするポアンカレ断面という手法を用いる (図2)。2自由度系ではポアンカレ断面が2次元の平面になるため、ダイナミクスの可視化が可能である。図から、 $\bar{I}_B (= \bar{I}_1)$ 即ち OH 伸縮振動の作用が $\hbar/2$ 前後の値に拘束されていることが分かる。この値はおよそゼロ点振動の値に対応し、振動励起が起こっていないことを示す。OH 振動へのエネルギー移動が起こらないということは、O' と OH の相対並進運動に十分なエネルギーが残されるということであり、この相対並進エネルギーを使って HO₂ の井戸から反応物側に速やかに脱出できるものと考えられる。

- [1] M. Jorfi, P. Honvault, P. Bargaño, T. González-Lezana, P. Larrégaray, L. Bonnet, and P. Halvick, *J. Chem. Phys.* **130**, 184301 (2009)
- [2] C. Xu, D. Xie, D. H. Zhang, S. Y. Lin, and H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 244305 (2005)
- [3] S. Kawai, Y. Fujimura, O. Kajimoto, T. Yamashita, C.-B. Li, T. Komatsuzaki, M. Toda, *Phys. Rev. A*, **75**, 022714 (2007)