

## 三重項ケテン分子の光解離反応の古典動力学計算

(京大院理) ○小城原 佑亮、山本 武志

[序]ケテン分子は 350nm 付近のエネルギー領域で  $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$  の解離反応を起こし、その反応速度は階段状エネルギー依存性を示すことが実験的に観測されている。この階段状構造は遷移状態を通過する際の固有量子状態に対応しており、また  $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^1\text{CH}_2 + \text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$ ,  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  等の反応でも観測されており、その詳細な解析が求められている。反応速度論によれば、この階段状構造は cumulative reaction probability(CRP)に表れる。しかし様々な理論的研究があるものの、階段状依存性は再現されておらず詳細な解析には至っていない。再現できない原因として、過去の研究におけるポテンシャル面の精度不足、反応が起こるポテンシャル面と他のポテンシャル面の状態間交差が考えられる。先ず前者を検証するために、高精度電子状態計算法である second-order multireference Moller-Plesset(MRMP2)法でポテンシャル面に作成し、量子動力学計算によりCRPを計算しても階段状依存性は再現できなかった。そのため、再現できないのは電子状態の計算精度が原因でないと結論付けた。本研究は、後者の状態間交差の影響を検証するために行った。

[方法]状態間交差を検証するのは、状態間交差が  $T_1$  ポテンシャル面の遷移状態近傍に存在すると、そこで遷移してそのまま平衡化せずに解離する反応メカニズムが考えられるためである。この反応メカニズムが正しいと仮定すれば、反応経路が想定されているものと異なる、又は平衡仮定の反応速度式では記述できない等が階段状依存性の原因となり得る。そこで、状態間交差の seam 上に microcanonical sampling を行う新手法を開発し、 $\text{CH}_2\text{CO} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{CO}$  の解離反応に適用した。この時の用いたポテンシャル面や初期条件のエネルギーの違いに計算は3パターン行った。それぞれの一連の計算は MRMP2, CASSCF(1), CASSCF(2)と命名した。

[結果・結論]新手法をケテンに適用した結果の例として、“MRMP2”ラベルのものプロットを Fig.1, Fig.2に示す。Fig.1は2つの電子状態のエネルギー差をプロットしたものであり、エネルギー差はどの時間においても約 0.20kcal/mol しかなく、新手法はきちんと seam をサンプリングしていると言える。Fig.2は得られた seam の構造を RV プロットしたものである。“MRMP2”ラベルの遷移状態は  $R=2.31 \text{ \AA}$  に対応するので、seam 自体が遷移状態近傍に存在しないことになる。更に得られた sampling 構造や速度を初期条件として、 $T_1$  ポテンシャル面で通常の classical trajectory 計算を行った。結果として非平衡状態を保ったまま解離する trajectory は存在しなかった。このことは Fig.3からも見て取れる。Seam の分布や  $T_1$  ポテンシャル面での classical trajectory 計算の結果から、

仮定していた反応メカニズムが起こる可能性は低いと結論付けた。計算の詳細や CASSCF(1)(2) に関しては、発表当日に述べることにする。本研究はグローバル COE プログラムによって支援されている。

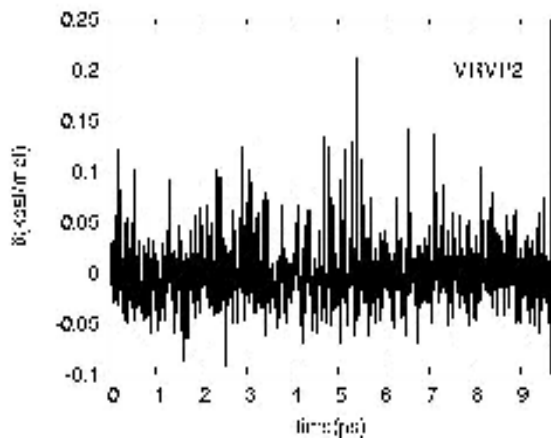


Fig.1: 2つの電子状態のエネルギー差の時間変化プロット。

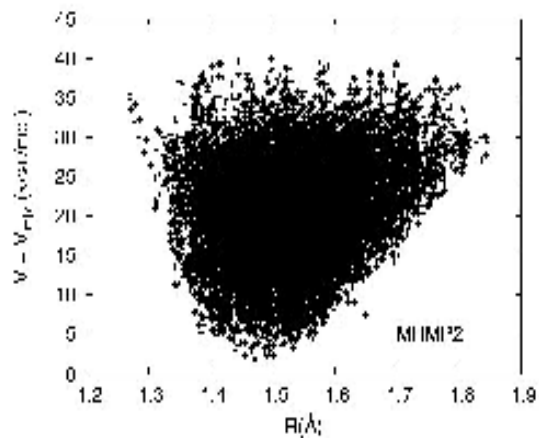


Fig.2: seam の RV プロット。  
 $V_{\text{mini}}$  は  $T_1$  の最安定エネルギー。

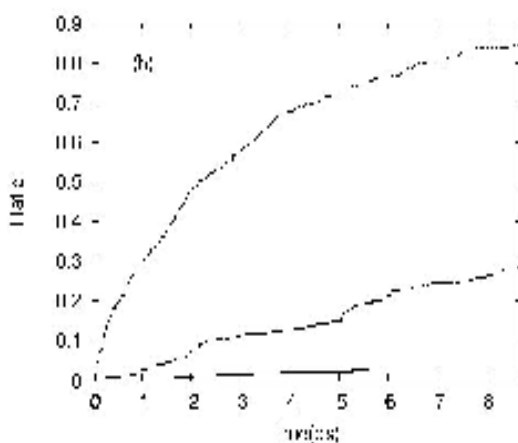
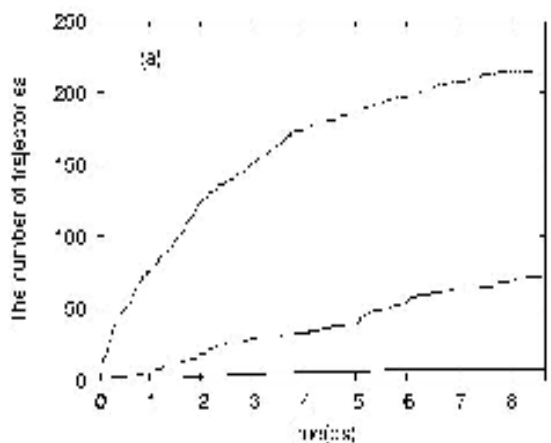


Fig.3: 解離した trajectory の時間プロット(a)本数(b)解離した trajectory の重みの和。  
(b)の重みは Landau-Zener 公式による遷移確率。  
どちらの図も上から点線:CASSCF(2), 破線:CASSCF(1), 実線:MRMP2。