

2P001

## N( $^4S$ , $^2D$ ) + CH<sub>3</sub> ( $^2A_2''$ )反応における

### スピン禁制過程とローミング過程の理論的研究

(埼玉大学大学院 理工学研究科) ○千葉幸枝 吉田風花 近藤麻奈美 本田知大 高柳敏幸

## Theoretical study of spin-forbidden and roaming mechanisms in the N( $^4S$ , $^2D$ ) + CH<sub>3</sub>( $^2A_2''$ ) reaction

(Saitama Univ.) ○Sachie Chiba, Fuka Yoshida, Manami Kondo, Tomohiro Honda,  
Toshiyuki Takayanagi

気相反応の反応経路を議論する際、ポテンシャルエネルギー曲面の一部の情報を抜き出したエネルギーダイアグラムにもとづいて議論されることが多い。一般に、よりエネルギー障壁の低い経路を介する経路の生成物が選択されると予想されるが、実際の化学反応では動的な効果を受けるため、必ずしもポテンシャルエネルギー通りにはならない。そのため我々の研究室では、複数の生成物を取りうる反応について分子動力学シミュレーション(MD)を行い、統計的な生成物の比と反応の分岐を決める要因について研究を行なっている。

本研究の N + CH<sub>3</sub> 反応は星間化学や燃焼化学、大気化学といった複数の分野において重要な反応であり、特に土星の衛星 Titan 大気に関連して注目されている。Marston らが行った実験では、H<sub>2</sub>CN が 90%、HCN が 10% 生成すると報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、N( $^4S$ ) + CH<sub>3</sub>( $^2A_2''$ ) → HCN( $^1\Sigma$ ) + H<sub>2</sub>( $1\Sigma$ ) はスピン禁制反応であり、HCN 生成のメカニズムは十分に解明されてはいない。

我々はこの反応について大規模なポテンシャルエネルギー曲面の *ab initio* 計算 (CASPT2//CASSCF) を行い、スピン三重項と一重項の交差点を探索、7つのポテンシャル交差極小点(MSX)を発見した。Fig.1はこの反応のエネルギーダイアグラムを一部抜粋したものである。三重項のポテンシャル面上では、 $^3TS_{1-H_2CN}$  を経由して容易に H<sub>2</sub>CN が生成すると分かる。我々はこの  $^3TS_{1-H_2CN}$  よりエネルギー的に有利な MSX<sub>2</sub> を初めて発見した。MSX<sub>2</sub> に至れば、三重項から一重項へ遷移する可能性は十分にあると考えている。 $^3TS_{1-H_2CN}$  を越えるより先に MSX<sub>2</sub> に至る可能性を確かめるため、MD 計算を行った。計算コストの都合から MD 計算には B3LYP 法を用いた。その際、停留点での相対エネルギーが CASSCF 法の結果と近くなるように B3LYP のパラメータを変更した(P<sub>3</sub>=0.745, P<sub>5</sub>=0.835)。MD 計算の結果、確かに  $^3TS_{1-H_2CN}$  を越えるより先に MSX<sub>2</sub> に至る場合があるという結果が得られた。

この MSX<sub>2</sub> で一重項ポテンシャルに乗り移ったと仮定すると、その後の経路は複数考えられる。 $^1TS_{1-H_2CN}$  または  $^1TS_{1-HCN}$  を経て直接生成系に至る経路、あるいは一度 I<sub>2</sub> を経て生成系に至る経路である。この時、I<sub>2</sub> からはエネルギー障壁なしに H<sub>2</sub>CN が生成する。I<sub>2</sub> から HCN が生成するためには高いエネルギー障壁を持つ  $^1TS_{2-HCN}$  を経由しなければならず、H<sub>2</sub>CN 生成に比べ極めて起こりにくいと予想される。そこで我々は、I<sub>2</sub> からの HCN 生成にローミング過程が関与しているのではないかという仮説を立てた<sup>[2]</sup>。ここで言うローミングとは、脱離する H 原子が H<sub>2</sub>CN との弱い引力によりふらふらと移動して C 原子から H 原子を引き抜く現象である。Fig.2 に H

原子と  $\text{H}_2\text{CN}$  との相互作用ポテンシャル曲面を示した。C 側の H 原子の付近に弱い引力圏があることが分かる。この引力圏によってローミングが起こると考えた。これを確かめるため一重項ポテンシャル面上で  $\text{MSX}_2$  付近からの MD 計算を行った。現段階ではローミング過程といえる描像は得られていないが、 $1I_1$  から 1 つの C-H 結合が伸長し、結合の切れかかった H 原子が弱い引力圏でふらふらと移動して C 原子から H 原子を引き抜くように脱離するという描像が得られている。脱離した  $\text{H}_2$  について調べたところ、振動エネルギーの大きな  $\text{H}_2$  と小さな  $\text{H}_2$  があることを発見した。一般にローミング過程において生成した  $\text{H}_2$  分子は高い振動励起状態となる。この系の場合にも脱離する際の描像と振動エネルギーの傾向はよく合致していた。上記のようなローミング寄りのパスで生成する場合には振動エネルギーは多く分配され、2 つの C-H 結合が等しく伸長して  $\text{H}_2$  が脱離するという IRC をなぞるパスの場合には振動エネルギーは少なく分配される傾向が見られた。詳細は当日報告する。

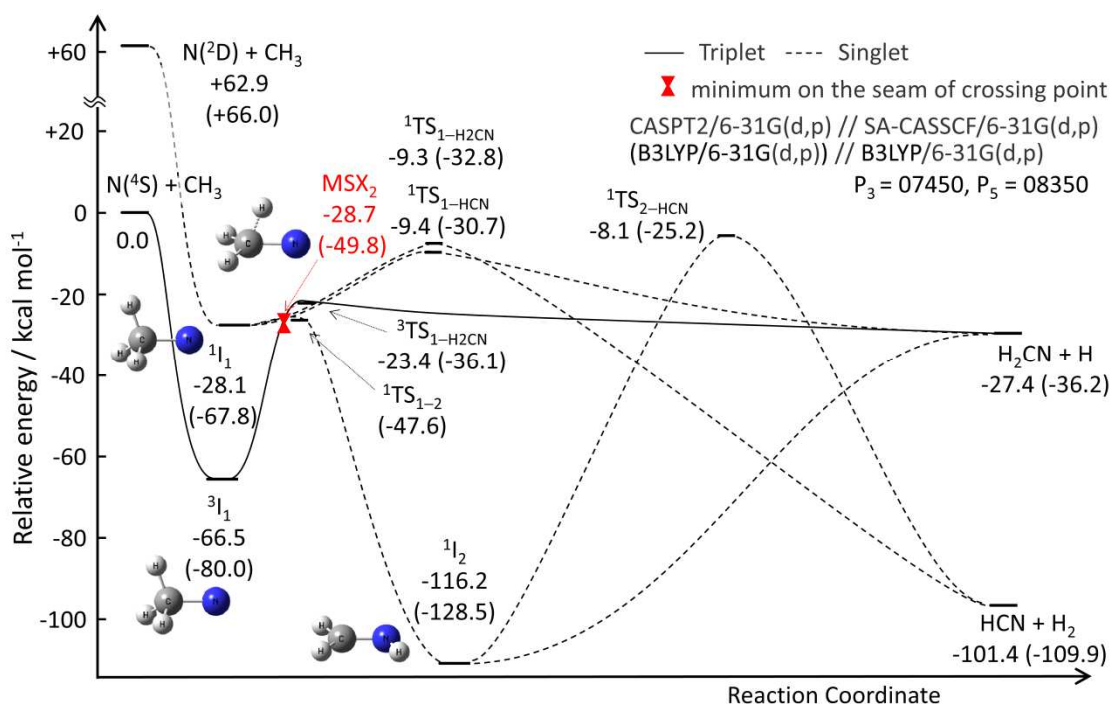


Fig.1 N + CH<sub>3</sub> 反応のエネルギーダイアグラム

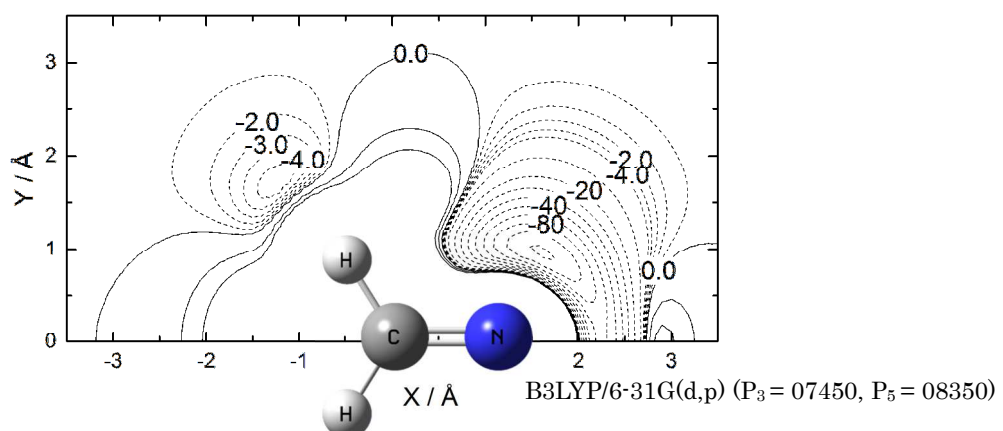


Fig.2 H + H<sub>2</sub>CN のポテンシャルエネルギー曲面

[1] G. Marston, F.L. Nesebitt, L.J. Stief, *J. Chem. Phys.* **91**, 3483–3491 (1989)

[2] Sachie Chiba, Fuka Yoshida, Toshiyuki Takayanagi, *Chem. phys. Lett.* **595–596**, 103–108 (2014)