## 1Pa022 スピン軌道相互作用による O(<sup>3</sup>P) + CH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>O 反応の 非断熱遷移過程に対する理論的研究

(東大院工<sup>1</sup>・原研<sup>2</sup>・お茶大理<sup>3</sup>) 〇八木清,<sup>1</sup>高柳敏幸,<sup>2</sup>武次徹也,<sup>3</sup>平尾公彦<sup>1</sup>

**[序]** 二分子衝突反応では、解離極限から分子同士が近づき衝突するまで、複数の電子状態が関与 することが多い.特に開殻系では、スピンまで考慮すると電子状態の数が非常に多くなり、電子 励起状態が反応性に与える影響については現在も明らかになっていない.これまで、電子状態間 の非断熱遷移が分子の運動エネルギーとのカップリングにより起こる機構はよく調べられてきた が、近年、スピン軌道相互作用による非断熱遷移が新たな機構として注目を集めている.例えば、 二原子+原子衝突系として、H<sub>2</sub> + X(<sup>2</sup>P) → HX + H (X=F, Cl, Br)に対する理論研究が最近続々と発 表され,<sup>1-3</sup> また H<sub>2</sub> + Cl(<sup>2</sup>P) → HCl + H において、スピン・軌道相互作用により分裂した電子励起 状態 Cl(<sup>2</sup>P<sub>10</sub>)の方が基底状態 Cl(<sup>2</sup>P<sub>30</sub>)よりも反応性が高いという Liu らの実験報告があった.<sup>4</sup>

本研究では、 $O({}^{3}P)$  + CH<sub>3</sub> → CH<sub>3</sub>Oに対しスピン軌道相互作用による非断熱遷移が反応へ及ぼす 影響を理論計算により明らかにする. この反応系は多原子分子反応であり、これまでの二原子・原 子衝突反応にはない比較的低振動数のモード(CH<sub>3</sub>の変角運動)を持っており、そのような振動モ ードがダイナミクスへ与える影響を見ることができる. さらに、この反応はラジカル・ラジカル反 応であり、その機構を解明する上でも重要である. *Ab initio* 分子軌道計算により断熱ポテンシャル エネルギー曲面とスピン軌道相互作用を求め、反応性量子散乱計算により反応速度定数を求める.

[計算方法] 系全体の対称性を  $C_{3\nu}$ に保ち,6 状態平均 の CASSCF 計算により解離極限  $O({}^{3}P)+CH_{3}$  へ相関す る 4 つの電子状態( ${}^{2}E, {}^{2}A_{2}, {}^{4}E, {}^{4}A_{2}$ )を求めた.ただし, active 空間には full valence(11 軌道 13 電子)を用いた. さらに,それぞれの状態に対しポテンシャルエネル ギー曲面 (PES) とスピン・軌道相互作用の行列を MR-SDCI/6-311G (2df,2pd) レベルで求めた.ここで CH 距離は CH<sub>3</sub> 分子の平衡距離に固定し, CO 距離と CH<sub>3</sub> 変角座標をあらわに扱った.図1に得られたポテ ンシャルエネルギー曲線を示す.

得られた PES を用いて,量子散乱計算を行った.近年,*R*-matrix propagation 法に吸収ポテンシャルを用いる方法が Aguilar らにより提案された.<sup>5</sup> この方法では, 生成系へ進行する flux は吸収されるため,状態から 状態への反応確率などは求められないが,全反応確





率は求められる.特に大きなメリットは反応系の配置のみ考慮すればよいので,通常の反応性散 乱計算に必要な複雑な座標変換をせずにすむことである.図1からも分かるように,非断熱遷移 が期待されるのは *r*<sub>CO</sub> > 3.0 Å の領域であり,この領域での遷移確率が分かればここでは充分であ り,生成系の状態分布は必要ない.本研究では,Aguilarらの方法を多状態の動力学計算に拡張した. 反応経路に基づく1次元モデルと衝突座標(CO距離)とCH3変角振動の2次元モデルの量子散乱計 算を行い,反応速度定数を求めた.

## [結果・考察]

得られた反応速度定数を実験値。 と共に図2に示す.1次元の単状態と 多状態の計算結果の比較から,スピン軌道相互作用による非断熱遷移の 効果により,低温において反応速度 が大きくなることが分かる.1次元 と2次元モデルの反応速度定数はほ ぼ同じ挙動を示すが,後者は累積反 応確率において振電遷移の様子が見 られた(詳細は当日発表).

どの方法でも実験値と比較的良い 一致が得られた.反応速度定数が図 のように温度依存性を示すことは 2002年にFockenbergらにより報告さ れたが,それまでは温度依存性はな いとされていたため,現在も議論が 続いている.理論計算では反応速度 定数は温度依存性を示し, Fockenbergらの実験結果を支持する. この反応の断熱ポテンシャルエネル ギーは活性障壁を持たないが,アレ



図 2. CH<sub>3</sub>+O→CH<sub>3</sub>Oの反応速度定数. 1 次元多状態, 1 次元 1 状態と 2 次元多状態による理論計算値(それぞ れ 1D multi-surface, 1D single-surface, 2D multi-surface) と実験値の比較.

ニウスプロットが正の温度依存性を示すのは系全体の回転により, 障壁ができるためであること が明らかになった.

## [参考文献]

- M. H. Alexander, H. -J. Werner, and D. E. Manolopoulos, J. Chem. Phys. 109, 5710 (1998); M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H. -J. Werner, J. Chem. Phys. 113, 11084 (2000).
- N. Balucani, D. Skouteris, L. Cartechini, G. Capozza, E. Segoloni, P. Casavecchia, M. H. Alexander, G. Capecchi, and H. –J. Werner, Phys. Rev. Lett. 91, 013201 (2003).
- 3. T. Takayanagi and Y. Kurosaki, J. Chem. Phys. 113, 7158 (2000).
- S. -H. Lee and K. Liu, J. Chem. Phys. 111, 6253 (1999); F. Dong, S. -H. Lee, and K. Liu, J. Chem. Phys. 115, 1197 (2001).
- 5. F. H. Larrañaga, X. Giménez, and A. Aguilar, J. Chem. Phys. 109, 5761 (1998).
- C. Fockenberg, G. E. Hall, J. M. Preses, T. J. Sears, J. T. Muckerman, J. Phys. Chem. A 103, 5722 (1999); C. Fockenberg and J. M. Preses, J. Phys. Chem. A 106, 2924 (2002).