

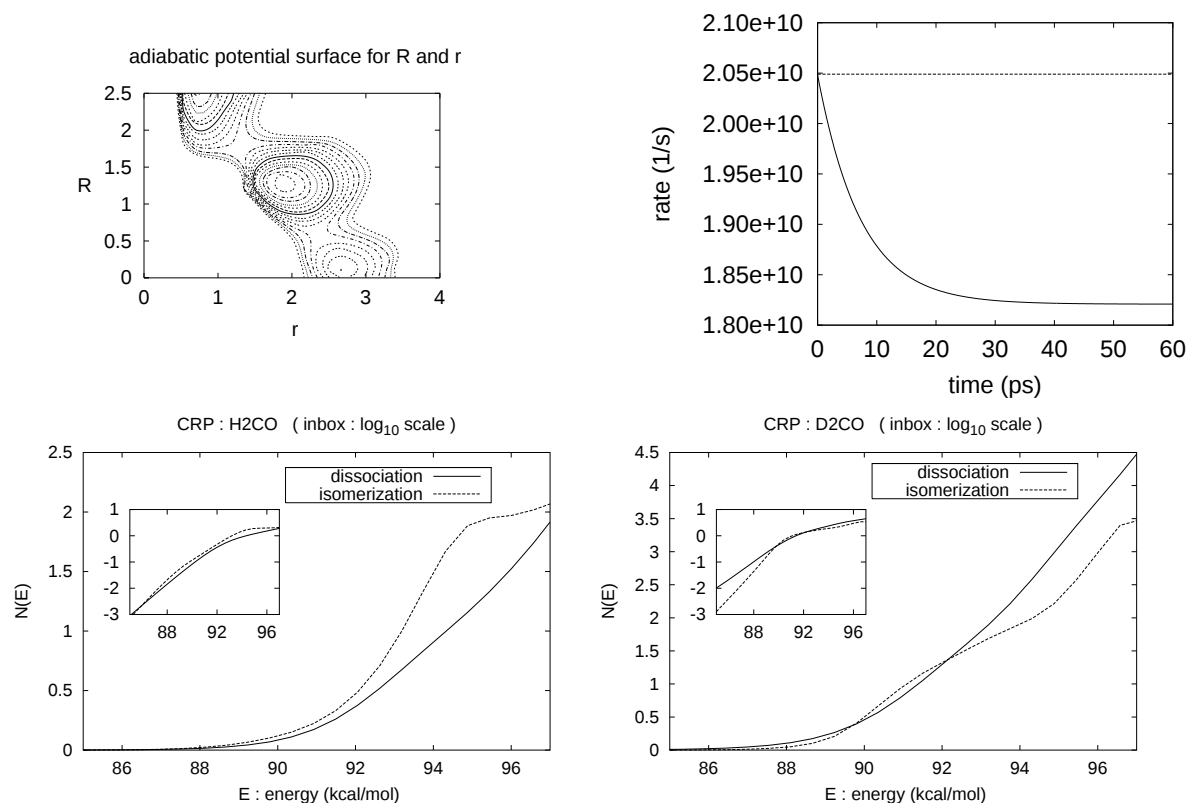
[目的]

H_2CO の光解離反応において光励起により S_1 面の低振動回転状態に移ったものは、非断熱遷移により S_0 面に遷移した後この面上で分子解離 (H_2+CO) を起こす。このときそのほとんどの時間を S_0 面で過ごす事が指摘されている。この前提の基では、解離過程についての情報のほとんどが S_0 面上でのダイナミクスに含まれていると考えられる。 H_2CO の S_0 面には、分子解離とほぼ同じ高さの障壁を持つ異性化経路及びその約 1/3 の井戸を持つ異性化領域の存在することが電子状態計算により知られている。ところがこれらの領域を含めた分子解離反応についての動力的な考察は、全自由度のポテンシャル関数の作成に対する困難さ、量子動力学においては複数の経路を適切に効率よく表現する座標系をとることの困難さ、等もあってほとんど行われてこなかった。我々は、構築した 6 自由度解析ポテンシャル関数を用い、量子動力学を基に異性化領域の存在が分子解離機構に及ぼす影響について調べる事を目的としている。

[方法 及び 結果]

[A: ポテンシャル関数] ダイナミクスの研究に必要な全領域を記述する 6 次元解析ポテンシャル関数を構築した。異性化領域を含めると S_0 面には複数の極小点が存在する。そこで我々は、局所関数を用いるため関数の柔軟な改善が可能である修正シェパード内挿法を用いた。*ab initio* 計算には MP2/cc-pVTZ を用いた。結果、構築したポテンシャル関数は各反応経路のみならず古典動力学解析 (B) に用いたトラジェクトリー上の点から無作為に選んだ点での *ab initio* エネルギーを良く再現した。図左上には解離および異性化経路を中心としたポテンシャル断面をのせる。(残り 4 自由度は関数上で安定化させている。R は HH と CO の重心間距離、r は HH 間距離 (Å)。) R の大きい領域から順に、 H_2+CO 、 H_2CO 、trans-HCOH である。

[B: 古典動力学計算] 解析に用いるトラジェクトリーとして、分子解離遷移状態から (1) H_2+CO に向かうものと (2) H_2CO に向かうものを用いた。遷移状態での 5 つの振動モードに対する零点エネルギーと反応座標に沿った運動エネルギー 5 kcal/mol の和を全エネルギーとした。(1) からは解離生成物分布の再現性を、(2) からは解離するトラジェクトリーの単分子状態での履歴を解析し分子内運動の性質を明らかにした上で、存在割合、生存時間分布、解離速度の観点から異性化領域の役割を調べた。結果、(1) 回転、振動量子数、並進エネルギー等の解離生成物状態分布は実験の特徴を良く再現した。(2) 単分子内運動においては、反応座標とのカップリングが小さい CO 伸縮運動および面外振動運動についてのエネルギー移動の時間スケールは分子解離の時間スケールに比べて極めて短いことが分かった。異性体の寿命は単分子のそれに比べかなり短かったが、速い energy randomization を基礎に成立を仮定したマスター方程式を用いて全ての反応経路を考慮に入れて推定した解離反応速度 $k_{total}(t)$ は、同じ方程式から求まる異性化反応の影響が含まれない解離速度 k に比べて、明らかに無視し得ない違いを示した。このシミュレーションでは、分子解離速度における 1 割程度の減少が確認できた。図右上には k と $k_{total}(t)$ のグラフをのせる。直線は k 、曲線は $k_{total}(t)$ を表す。また、異性化反応の影響が含まれない解離速度は、 H_2CO と分子解離遷移状態での基準振動数だけから古典近似 RRKM 理論式



を用いて計算した値に極めて良く一致した。([A]、[B]：論文参照)

[C：量子力学計算] C₂H₂, HCN 同様に H₂CO の S₀ 面におけるダイナミクスは H 原子の移動により特徴付けられる。故に、解離と異性化の障壁前後のエネルギーにおいて反応速度に対するトンネル等の量子効果が十分予想される。2つの障壁の高さがほぼ同程度であることから、このエネルギー領域における2つの反応の起こり易さは遷移状態を通過する反応流量に反映されると考えられる。そこで今回我々は、エネルギーの関数である累積反応確率 (CRP) を、厳密な表式に基づいて2つの経路に対して独立に計算し、比較する。同時に、水素原子の同位体効果についても調べる。また、障壁の高さが決定的に重要になる為、[A]において構築したポテンシャル関数を補正したものを用いる。具体的には、各経路上の点でのエネルギーが CCSD(T)/cc-pVTZ 計算の値に一致するように、スケール関数をシェパード内挿法により作成する。この方法を用いると、形状のあまり変わらない高精度のポテンシャル関数への逐次的な修正が効率良く行える。ここで図に見せるのは、反応に主として関与すると思われる3自由度についての断熱ポテンシャル上での各経路に対する CRP の計算結果 (3次元、J=0) である (H₂CO、D₂CO は各々、図左下、右下)。方法、結果に関する議論、詳細については当日発表する。

[論文]：T. Yonehara and S. Kato, J. Chem. Phys. **117**, 11131(2002)