

## 3P095

### $O(^3P)+O_2$ 衝突過程に対するスピン軌道相互作用の効果

(マックスプランク研究所) 田代基慶, Reinhard Schinke

#### ・動機

オゾンは主に  $O(^3P)+O_2 \rightarrow O_3^*, O_3^*+M \rightarrow O_3+M$  という反応によって生成することが知られている。この反応では始めに  $O(^3P)$  と  $O_2$  の衝突によって振動励起したオゾン ( $O_3^*$ ) が形成され、それがアルゴンや窒素分子など周囲のガス (M) との衝突によって脱励起し基底状態のオゾンが出来る。スピン軌道相互作用を無視した場合、この衝突反応に参与する酸素原子は計 9 個 (スピン多重度 3  $\times$  軌道多重度 3) の縮退したスピン軌道を持ち、また酸素分子の方には計 3 個の縮退したスピン軌道が存在する。結果として、この衝突反応の始状態には計 27 個の縮退した電子状態が存在している。スピン軌道相互作用を考慮した場合、この縮退は下図のように部分的に解ける。オゾンの基底電子状態は  $^1A'$  なので、このほぼ縮退した 27 個の電子状態の内 1 つの電子状態のみがオゾン形成に関わることになる。従来の理論的取り扱いではこの衝突過程を単一のポテンシャル面 ( $^1A'$ ) のみ扱い、その結果に統計要素 (始状態が  $^1A'$  である確率: 今の場合  $1/27$ ) を掛けて反応確率を得ていた。しかし実際にはスピン軌道相互作用等による電子状態間の非断熱遷移が起きるため、この方法がどの程度正確かは明らかでない。そこで我々は非断熱遷移を採り入れ、複数のポテンシャル面を考慮した散乱計算を行い、その結果を従来の方法と比較した。

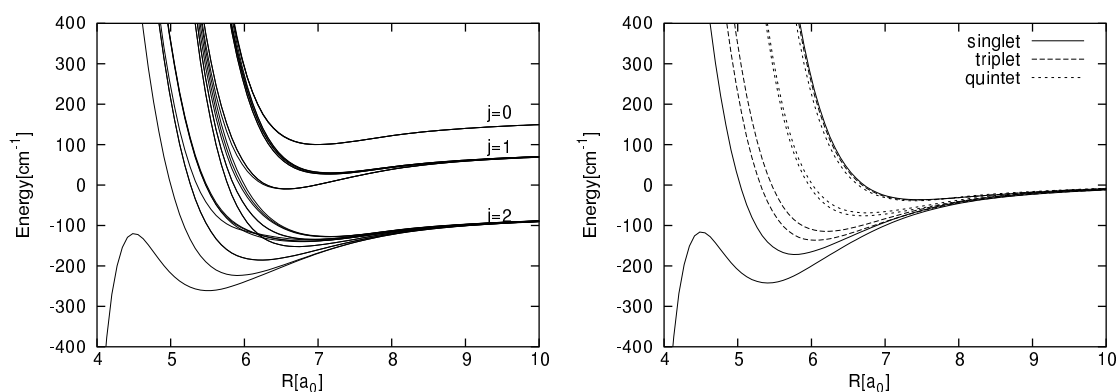


図 1: オゾンのポテンシャル面の断面図。  $O_2$  と  $O$  の距離に対してエネルギーを表示した。右端が漸近状態、左端が  $O_3^*$  に対応する。右図: スピン軌道結合無しの場合。左図: スピン軌道結合入りのエネルギー。

## ・手法

我々はまず電子状態計算を利用して  $O+O_2$  衝突反応に関与する9つのポテンシャル面の構築を行い、また、それらの間のスピン軌道相互作用要素を計算した。次にこれらのポテンシャル面及びスピン軌道相互作用を採り入れたハミルトニアンを基に、時間依存シュレディンガー方程式を利用した散乱計算を用いて  $O+O_2$  衝突反応に対するスピン軌道結合の影響を調べた。散乱計算では  $O_2$  の結合距離を一定に保つ近似を用いた上で、 $O_3^*$  形成確率を評価するために  $O_3^*$  領域 (図1で  $R < 4a_0$ ) に流れ込む波束の量を計算した。以上の方法で、複数の電子状態を入れた場合の反応確率と、従来の1つの電子状態のみを考慮した場合の反応確率の比較を行った。

## ・結果

図2に得られた  $O_3^*$  形成確率を示す。複数のポテンシャル面を考慮した場合、 $O_3^*$  形成確率は大部分が初期状態  $O(^3P_{j=2})$  から来ていることが分かる。他の始状態  $O(^3P_{j=0,1})$  の寄与は10%程度に留まる。また、単一のポテンシャル面と複数のポテンシャル面の結果を比較した場合、反応確率の大きさにそれほど大きな違いは見られない。次に、得られた反応確率を基にして単一のポテンシャル面の場合と複数のポテンシャル面の場合との速度定数の比を求めた。単一のポテンシャル面の結果から速度定数を導く際には統計要素が必要となるが、今回3通りの統計要素について比較を行った。図3に結果を示すが、単一のポテンシャル面による計算は複数のポテンシャル面の結果を10-20%程度の精度で良く近似していることが分かる。

以上の結果はオゾンの形成反応に対するスピン軌道相互作用の影響がさほど大きくはないことを示している。

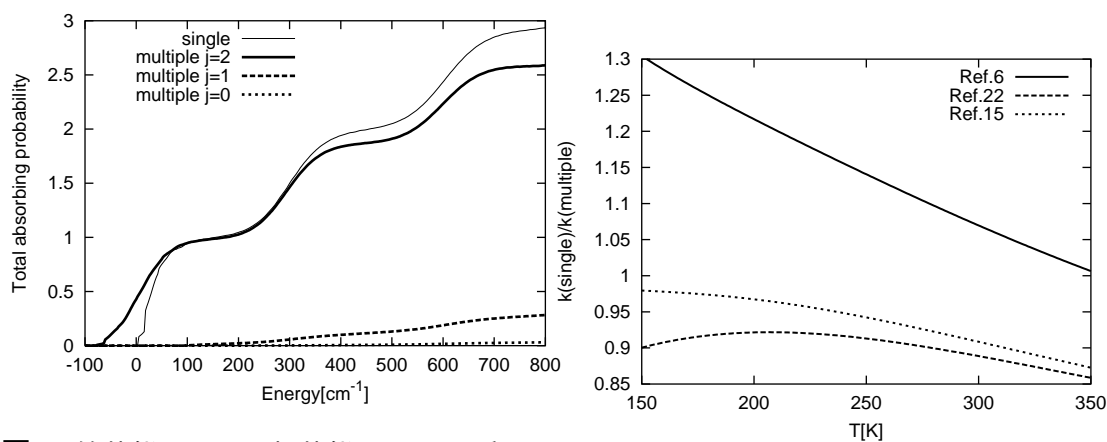


図2: 始状態 ( $O_2$  の回転状態) について和をとった全反応確率。細い実線は単一のポテンシャル面での結果。太線は複数のポテンシャル面の結果で、それぞれ異なる酸素原子の初期状態  $O(^3P_{j=0,1,2})$  に対応する。

図3: 速度定数の比 (単一の場合/複数の場合)。それぞれの線は異なる統計要素モデルに対応する。