

1B06 古典トラジェクトリ計算による反応 $O(^1D)+N_2O \rightarrow NO+NO$ の動力学的機構の研究

(京大院理¹, 東大院総合²) ○河合信之輔¹, 藤村 陽¹, 梶本興亜¹, 山下雄史²

【序】 反応生成物の状態分布から動力学を論じる際、従来は中間体におけるポテンシャルが反応物および生成物に比べて低いほど中間体の寿命が長く、エネルギーが各自由度に均等に分配される傾向が強いとされてきた。しかし、 $O(^1D)+N_2O \rightarrow NO+NO$ の反応ではエネルギーの低い中間体が存在しないにもかかわらず、生成する2つのNOが同程度の振動エネルギーを持つことが実験的に見出されている[1]。本研究では、その原因を解明するためにポテンシャルエネルギー面(PES)を作成し、準古典トラジェクトリ(QCT)計算によるシミュレーションを行った。

以下では、系に2個ずつ含まれるN原子とO原子を区別するために、プライムを用いて $O(^1D)+NN'O' \rightarrow NO+N'O'$ と記し、 $N'O'$ をold NO、プライムのつかないNOをnew NOと呼ぶ。

【計算】 反応物に近い領域については、高柳ら[2]が以前に作成したPESを用いた。高柳らの研究において $ab\ initio$ 計算点が不足していたと判断される生成物に近い領域で、約 10000 点について新たに高柳らと同じCASPT2(10_e, 8_o)レベルの $ab\ initio$ 計算を行い、その結果を解析関数にフィットした。これら2つの関数を、スイッチ関数を用いて接続した。

【結果と解析】 得られたPES上には、反応に寄与すると考えられる平衡点が4つ見出された。図 1 に、これらの構造とエネルギーを示す。QCT計算で得られた生成物の振動分布を、実験結果と共に図 2 に示す。NO+N'O'(図 2 黄色)の他に、原子の組合せが入れ替わってN'O+NO'(図 2 青)が生成するチャネルも見出されたが、[1]の実験ではO原子のみを区別しているため、NOとN'O及びN'O'とNO'の分布の和を緑色で図に示し、これを実験結果(図 2 赤)と比較する。計算結果は、2つのNOが同程度の振動エネルギーを持つという、実験で見出された傾向をよく再現している。この結果は、トラジェクトリの初期条件としてN₂Oの初期振動回転エネルギーを0とした場合と、300 Kの熱平衡分布を仮定した場合とで同様であった(図は振動回転エネルギーが0の場合)。このことは、本反応の発熱量が大きいためN₂Oの初期振動回転状態が反応のダイナミクスに殆ど影響しないためであると考えられる。

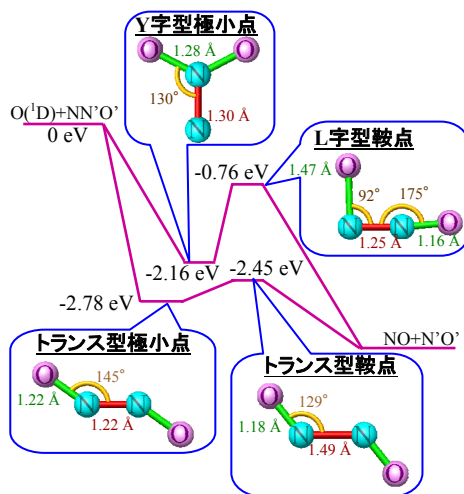


図 1. 平衡点の構造とエネルギー

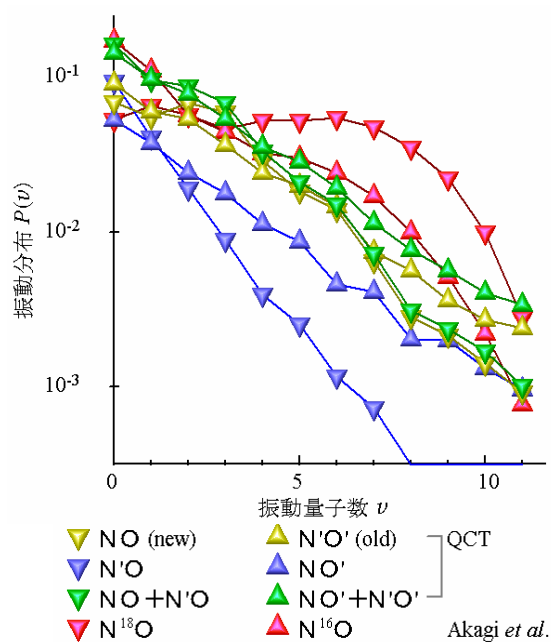


図 2. 生成物 NO の振動分布

反応の動力学の詳細を知るために、各トラジェクトリについて以下の量を計算した。

(1)中間体の寿命：ON,ON',OO'間距離が全て 2 Å 以上となる構造を「反応物」、O'N,ON',NN',OO'間距離が全て 2.5 Å 以上となる構造を「生成物」と定義し、それ以外の構造を取っている時間を中間体の寿命とみなした。

(2)平衡点からの“距離”：系の構造を6つの核間距離 $R_1 \sim R_6$ を用いて記述し、図1の平衡点におけるこれらの値 R_i^{eq} との差の2乗和の平方根 $D = [\sum_i (R_i - R_i^{eq})^2]^{1/2}$ を、系が平衡点にどれだけ近づいたかの指標と考え、各トラジェクトリに対して D の最小値 D_{min} を計算した。 D_{min} は図1の4つの平衡点全てについて計算したが、Y字型極小に対する最小“距離” $D_{min}(Y)$ について最も顕著な初期条件依存性が見出されたので、以下では $D_{min}(Y)$ のみについて示す。

初期条件を、図3のように定義される衝突係数 b と初期配向角 ψ で記述し、これらの関数として D_{min} をプロットしたものを図4に示す。 D_{min} の大きい領域と小さい領域とが明確に分かれていることが分かる。そこで、 D_{min} と初期条件 b , ψ 及び寿命 τ を用いてトラジェクトリを次の5つの経路に分類し、生成物の振動分布を各経路ごとに調べた。

経路1： $D_{min}(Y) > 0.8 \text{ \AA}$, $\psi > -80 \text{ deg}$

経路2： $D_{min}(Y) > 0.8 \text{ \AA}$, $\psi < -80 \text{ deg}$

経路3： $D_{min}(Y) < 0.8 \text{ \AA}$, $\psi/b < 20 \text{ deg/\AA}$

経路4： $D_{min}(Y) < 0.8 \text{ \AA}$, $\psi/b > 20 \text{ deg/\AA}$, $\tau > 80 \text{ fs}$

経路5： $D_{min}(Y) < 0.8 \text{ \AA}$, $\psi/b > 20 \text{ deg/\AA}$, $\tau < 80 \text{ fs}$

経路の分類は図5に示した。経路1,2はトランス型の構造を通り、100 fs以下の短い寿命で生成物に至る。経路3,4はY字型極小に捕捉され、長い寿命の後に生成物へと解離する。経路5は、Y字型極小の近くを通るが、短寿命で生成物に至る。N'O+NO'は、経路3,4のみから生成する。各経路ごとに計算した生成物の平均振動エネルギーは表1のようになり、経路5以外はいずれも2つのNOについて近い値になる。寿命の短い経路1,2で生成物が同程度の振動エネルギーを得ることは、中間体において2つの振動モードに強い相互作用があることを示唆していると考えられる。

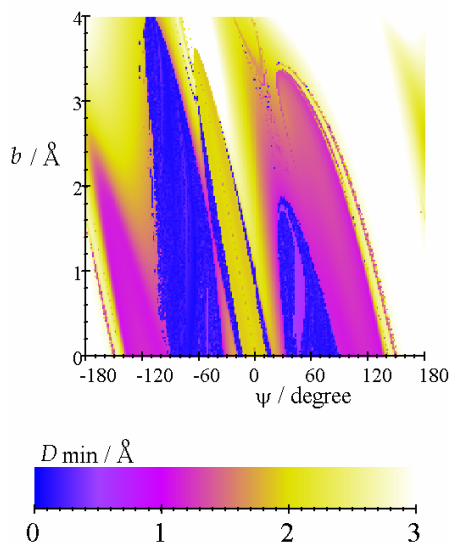


図4. Y字型極小との距離 D_{min} の初期条件依存性

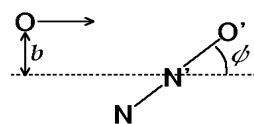


図3. b と ψ の定義

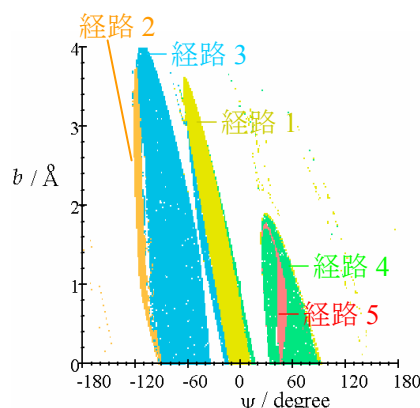


図5. 反応経路の分類

	実験[1]	経路1	経路2	経路3+4	経路5
NO	7428	6912	5345	3965	6973
N'O		—	—	1956	2622
N'O'	3814	8624	2636	2697	1495
NO'		—	—	4215	8417

表1. 経路ごとの平均振動エネルギー / cm^{-1}