

## H<sub>2</sub>CO の単分子解離と異性化反応の理論的研究 (京大院理) ○ 米原 丈博・加藤重樹

### [序]

H<sub>2</sub>CO の光解離反応において光励起により S<sub>1</sub> 面の低振動回転状態に移ったものは、S<sub>0</sub> 面への速い非断熱遷移後この面上で分子解離 (H<sub>2</sub>+CO) を起こす。H<sub>2</sub>CO の S<sub>0</sub> 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。また、水素の抜けるラジカル解離も存在するが零点エネルギーを考慮すると、障壁は 7kcal/mol 程度前者より高い。分子解離反応障壁を推定する Moore らの論文に対応する実験 [1] ではこの経路は開いていないと考えられる。

我々は、構築した 6 自由度解析ポテンシャル関数を用い、量子動力学を用いて同程度の障壁を有する電子基底状態面上でのホルムアルデヒドの異性化と分子解離の競争反応について量子動力学を用いて調べる。特に、反応速度のエネルギー依存性を中心に据えつつ、光解離後の動力学に伴う波動関数の混合及び変形の仕方との関わりについて調べることを目的としている。方法論的には、ポテンシャル面に多数の井戸をもつ反応系の記述にふさわしいコンパクトな基底関数を角度自由度に対して開発すると同時に計算労力を削減できるより一般性のある取り扱い法を探るものとする。

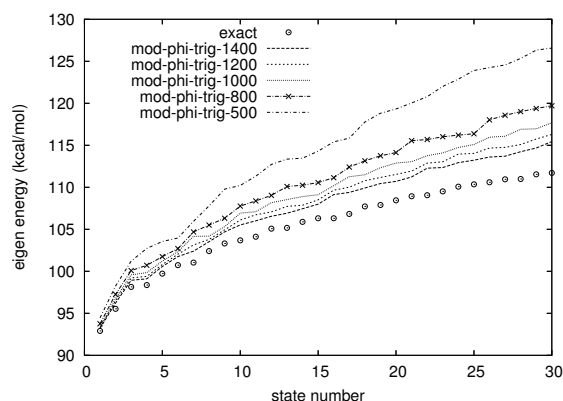
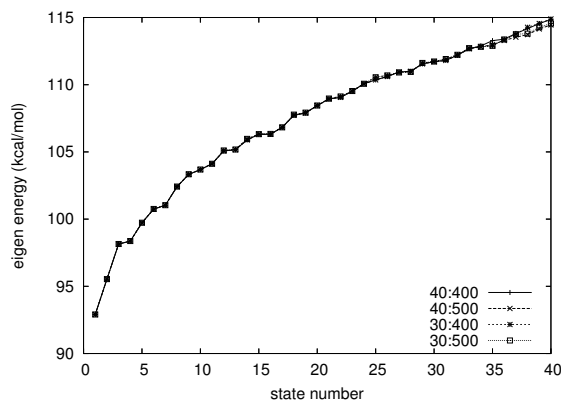
### [方法]

化学的に精度の高い電子状態計算データをもとにポテンシャル関数を作る。関数構築は modified Shepard 法で行い、ポテンシャル位置座標微分は MP2/cc-pVTZ で、エネルギーは CCSD(T) 計算で求めた値を使う。参照点は以前構築した大域的ポテンシャル関数の情報を利用した [2]。電子多配置効果の重要なラジカル解離については MRMP2、CAS の組み合わせを用いた。異性化、分子解離、ラジカル解離の記述に都合のよい Radau-Jacobi 座標系をハミルトニアン構築の際の内部座標に採用した。核波動関数の原始基底として、動径部分には sine DVR 基底、角度部分には角運動量演算子の固有状態から作られる結合角基底を用いる。一般に巨大になる角度基底を削減する為に、複数の井戸を網羅できる参照ポテンシャルを構築し、対角化により縮約基底を作成した。主として CO の運動については H<sub>2</sub>CO 平衡点でのポテンシャルを参照した PODVR 基底を用いる。簡明な構造になった新たなハミルトニアン行列を用いて、量子動力学計算を行う。ポテンシャル行列が密になるため多くのメモリーを要するが構造上パラレル化が効きやすく大型計算機の使用に都合がよい。また精度の収束にとって次元は少なく済むことが見込めつつある。波動関数の規模は圧倒的に削減できるため、解析にとっての利点も大きい。下に、原始及び縮約角度基底について、虚モードを実化した H<sub>2</sub>+CO 遷移状態における角度を変数とするポテンシャルに対する固有値問題の収束の様子を載せる。

## [量子力学]

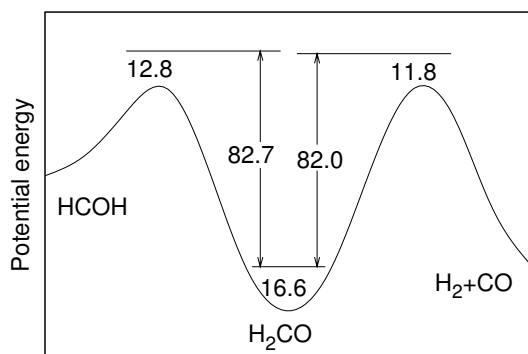
シミュレーションの対象として、Mooreらの実験 [1] を取り上げる。動力学を行う際の初期状態には、作成した第一励起電子状態面で計算して得た面外にたわんだ形を持つ核低振動状態からエネルギーフィルターにより抜き出した複数の波動関数を採用する。単分子領域にある存在確率の時間変化から反応速度とエネルギーの関係を調べる。以前に求めた振動角運動量も含めたワトソンハミルトニアンによる累積反応確率 [3] から推定される遷移状態理論の結果と比較することも検討している。

詳細については当日発表する。



原始基底 :  $\max\{l_1, l_2, m\} = 30, 40$  の比較

縮約基底 : 500 ~ 1400 個用いたときの比較



分子解離と異性化障壁及び零点エネルギー

## References

- [1] W. F. Polik, D. R. Guyer, and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **92**, 3453 (1990).
- [2] T. Yonehara and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **117**, 11131 (2002).
- [3] T. Yonehara, T. Yamamoto, and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 98 (2004).