

Title	化学反応経路の古典的計算
Author(s)	笠井, 俊夫; 桑田, 敬治
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1978, 31, p. 37-46
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65397
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

化学反応経路の古典的計算

日本学術振興会奨励研究員 笠井 俊夫
大阪大学 理学部 桑田 敬治

化学反応の開始から終了まで、個々の原子、または分子の並進、振動、回転、電子状態について詳しく観察を続けることができれば、化学反応に関する多くの基本的な疑問に対して即座に答えが得られるであろう。このような疑問には、例えば、化学反応はどのような段階を経て起るか、どの段階が反応の進行に最も大きな影響を及ぼしているか、化学エネルギーはどの段階において、どのような形で放出されるのかなど、化学反応を制御する新しい方法の開発、化学エネルギーの効率的な利用につながる大変重要な問題が含まれている。

しかしながらこのような夢の実現は、最新の実験方法と理論的方法をもってしても容易ではない。ピコ秒に達する超高速の分光学的研究、低圧気相中の交差分子線を用いた反応断面積の測定、化学発光法、化学レーザーなどの研究は、従来の反応速度論的研究では窺い知ることのできなかつた全く新しい側面をわれわれに示してくれるが、まだまだ大きな間隙が残されている。これを埋めるのは差し当り理論的計算しかなく、その一つとしてポテンシャル曲面上の反応の経路（軌跡 trajectory と呼ぶ）を古典的なニュートン力学の原理に従って計算することが大型計算機の普及と相俟って盛んに行われるようになった¹⁾。この種の基本的な例としては、Karplus, Porter, Sharma (1964年) によって試みられた三次元ポテンシャル面上の反応軌跡を、モンテカルロ法による平均操作を加えて計算し、反応速度定数、活性化エネルギーを導く方法がある²⁾。この方法を本センターの計算機を用いて再現した結果を示し、この種の古典的計算の有用性を示す一助としたい。

図1 A + BC 交換反応系の衝突
($x-y-z$ 直交座標と一般座標との関係)

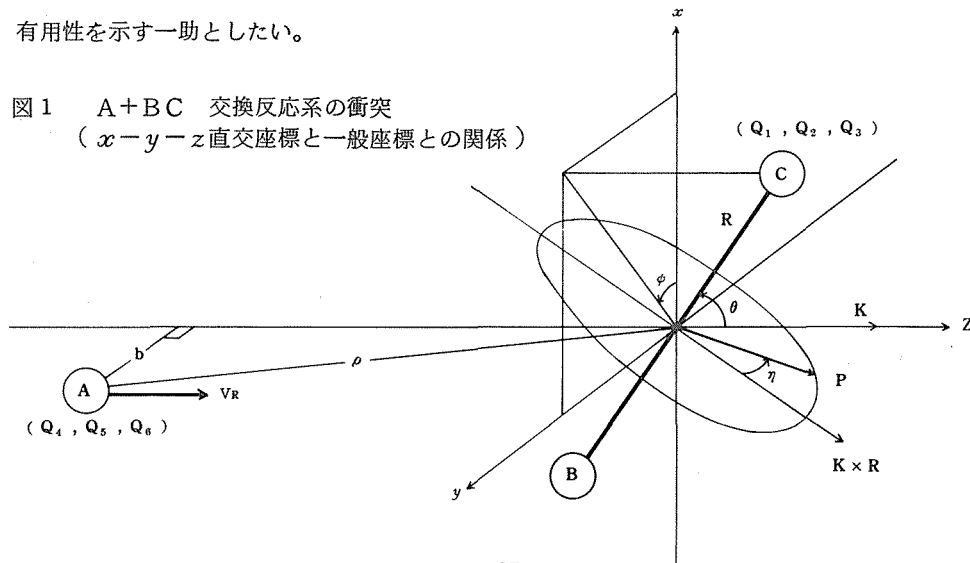


図1はKarplusらがH+H₂交換反応の反応軌跡の計算に用いた一般座標である。3個の原子A, B, C(今の場合すべて水素原子)の運動は、重心系の12個の力学変数に関するハミルトン運動方程式により決まる。運動の初期条件は、衝突速度、衝突径数、振動・回転量子数など9個のパラメータを用いて決める。これらの初期条件を決めるパラメータの一部あるいはすべてについて、分布関数を考慮に入れてモンテカルロ法により平均を行えば、反応断面積、反応速度定数、活性化エネルギーなどが得られる。また、衝突の途中の状態についての情報は、衝突の軌跡を検討することによって得られる。彼等は、London-Eyring-Polanyi-Sato(LEPSと略す)ポテンシャル曲面について計算を行った結果、反応分子の初期の振動エネルギーがH+H₂交換反応の速度に大きく影響する事を見出ししている。また反応速度定数および活性化エネルギーの計算値と実測値の間には可成りよい一致が見られた。

反応軌跡計算の重要性は、それによって実測結果が再現できるという事以上に、それから反応過程の詳細な情報が得られる事にあると考えられる。この観点から、上で簡単に述べた彼等の計算方法に従い、我々もLEPSポテンシャル曲面を用いたH+H₂交換反応の古典的方法による反応軌跡の再現を試みた。

図2は、反応軌跡の計算に用いた流れ図である。まず最初に、採用するポテンシャル曲面の諸パラメータ、運動の初期条件等の読みを行なう。次にニュートン法により分子BCを最大振幅位置に固定し、4次のRunge-Kutta-Gill法により運動方程式を解く。この数値解法は、反応が終了したかどうか検索しながら逐次DO-LOOPで行なう。Runge-Kutta-Gill法の計算のきざみは、H₂分子の振動周期の1/50に相当する 2×10^{-16} 秒とした。数値計算精度の検証は、運動が終了した状態から、再び時間tを-tとして初期状態に戻すBack Integrationの方法に従って行ない $10^{-5} \sim 10^{-6}$ の誤差範囲で初期状態に一致することを確認した。流れ図にあるDO I PHASE…の繰返しによって、初期の分子振動の位相を $0 \sim \pi$ の範囲で少しずつ変化させた。

上記の順序に従って、反応分子の振動の初期位相を変えて運動方式を解き、得られた終了状態の振動量子数を図3に示した。これらの計算は、回転が静止した共線上の衝突として行った。横軸の初期の振動位相が0の時、水素分子は最も伸びた状態にあり、 π で最も縮んだ状態にある。図中に示すように、○印は反応性の衝突、●印は非反応性の衝突を表わしている。ゆるやかな曲線で結ばれた範囲は直衝突(direct-collision)、それ以外の範囲は、3つの水素原子が分子振動周期より長い時間互いに接近した状態を保つ、いわゆる衝突錯合体(collision-complex)を経由した衝突を示している。直衝突か錯合体を経由する衝突かは、のちに図4で示す個々の衝突軌跡を調べることにより容易に判別できる。図3の特徴は、まず直

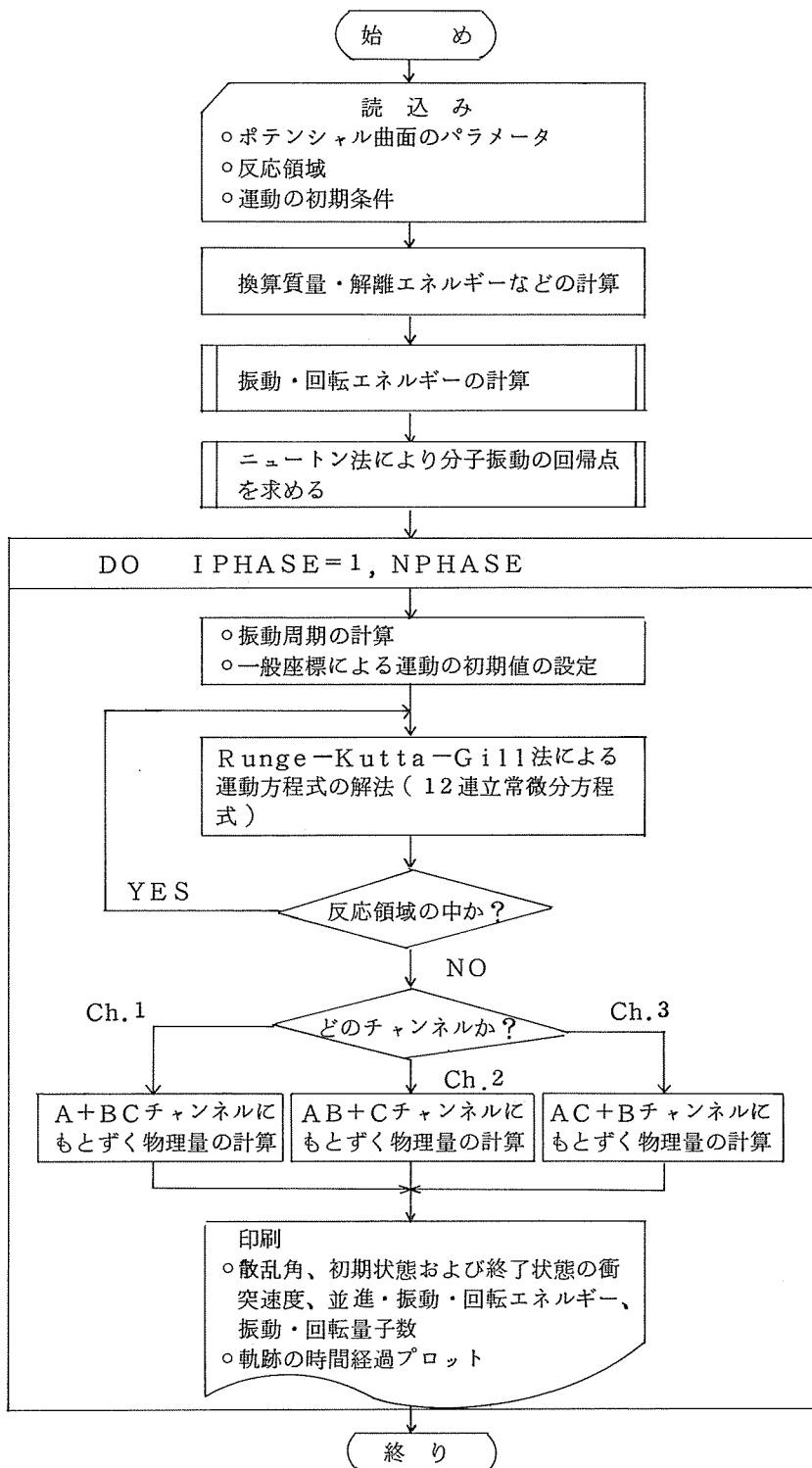


図 2. 軌跡計算の流れ図

衝突の場合では、分子振動の位相変化に伴って、反応性・非反応性衝突が混り合うことなくどちらか一方が連続的に変化している事である。この事は逆に、直衝突であるがゆえに初期状態の振動の位相と終了状態の振動エネルギーとが相関を持っていると言える。この場合、回転は考慮していないので、並進エネルギーと分子内エネルギー（ここでは振動エネルギーのみ）とのエネルギー分配に関する相関を示している。この直衝突の領域とは反対に、位相に対して振動の終了状態が全く不規則な様子を示す領域が見られ、そこにおける衝突過程はすべて衝突錯合体を経由して起ることがわかった。その様な衝突では、初期状態の振動位相は最早忘れられており、反応性の衝突と非反応性のものとが不規則に起っている。しかも終了状態の並進と振動の間のエネルギー分配に関しても規則性は見られない。

ここで用いたLEPSポテンシャル曲面は反応経路の途中にくぼみのない Single barrier 曲面であり、以上の簡単な軌跡計算の結果において見られた様に、その様な曲面においても、直衝突だけでなく衝突錯合体を経由して反応の起こることが可能な事を示唆している。また、衝突錯合体を経る過程に関しても、初期状態の並進エネルギーがほとんどすべて振動エネルギーに変換されてしまった例、また逆に、ほとんどの振動エネルギーを奪ってすばやく遠ざかって行く例が見られ、こうした衝突錯合体中でのエネルギー移動の多様性の要因はいったい何であるのか興味深い。

図 4 (a), (b)に、図 3 中に (a), (b)とした振動の位相から出発した場合の反応軌跡を示した。

さらに図 4 (c)に、以上に述べた共線衝突とは異なる条件、即ち一般的の 3 次元 $H+H_2$ 衝突の例として、衝突径数 0.3 (Å)、振動量子数 2、回転量子数 8 のものを示した。この衝突は、散乱角 55° の反応性の前方散乱であり、その際、回転エネルギーが振動エネルギーと並進エネルギーに変換されて回転量子数が 4 に下がってしまった事が軌跡からうかがわれる。

古典的な反応軌跡の計算は、上に述べた $A+BC \rightarrow AB+C$ タイプの交換反応について数多く行われているが、 $H+H+H \rightarrow H_2+H$ を始めとする原子再結合反応、などについて試みられた例も多い。

$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$ の反応は、従来 2 分子反応の典型例として教科書に記載されることも多かったが、Sullivan³⁾ の注意深い実験により $I+I+H_2 \rightarrow 2HI$ の素反応過程が錯合体 IH_2 を経て進行することが明らかにされた。Raff⁴⁾ の軌跡計算の結果もこれを支持し、弱く結合した錯合体 IH_2 の役割が大きい事を示した。

発熱反応 $F+H_2 \rightarrow HF^v+H$, $F+HCl \rightarrow HF^v+Cl$, $F+RH \rightarrow HF^v+R$ (RH; 炭化水素) において生成する HF 分子は、高い振動状態に励起されており強い赤外化学発光が見られ、HF 化学レーザーとして利用される。古典的な軌跡計算の結果によれば、⁵⁾ 反応エ

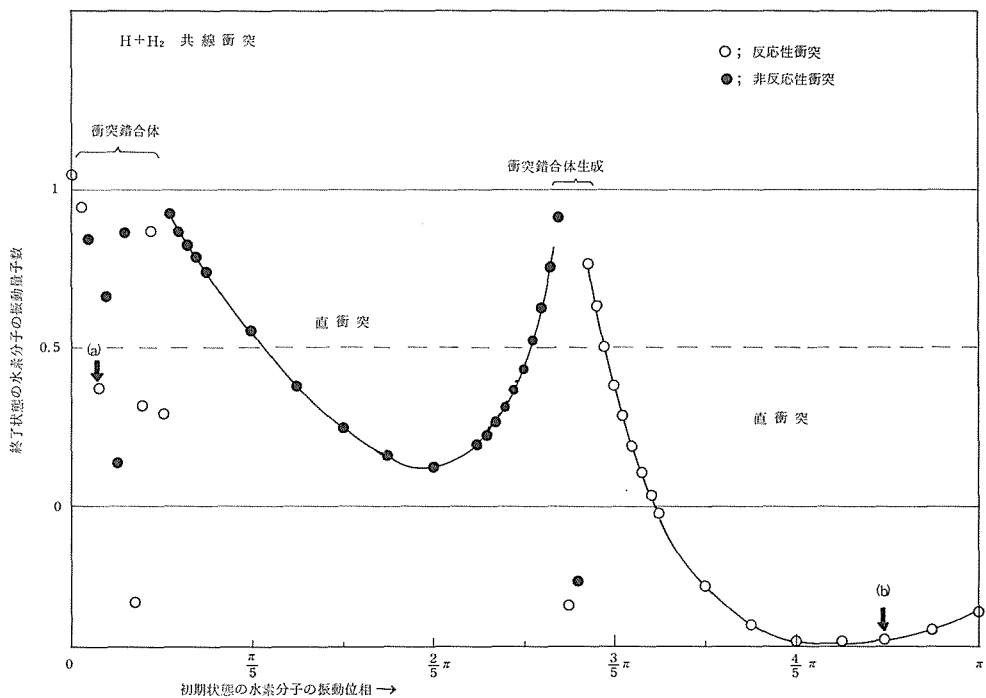
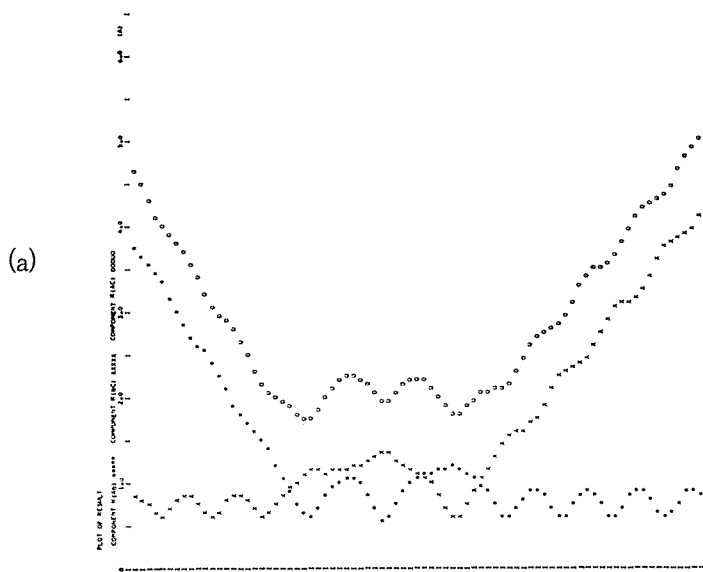


図3 水素分子の初期状態の振動位相と終了状態の振動量子数との関係
 (初期状態の振動量子数 $v = 0$, 衝突速度 = 1.32×10^6 cm/s)



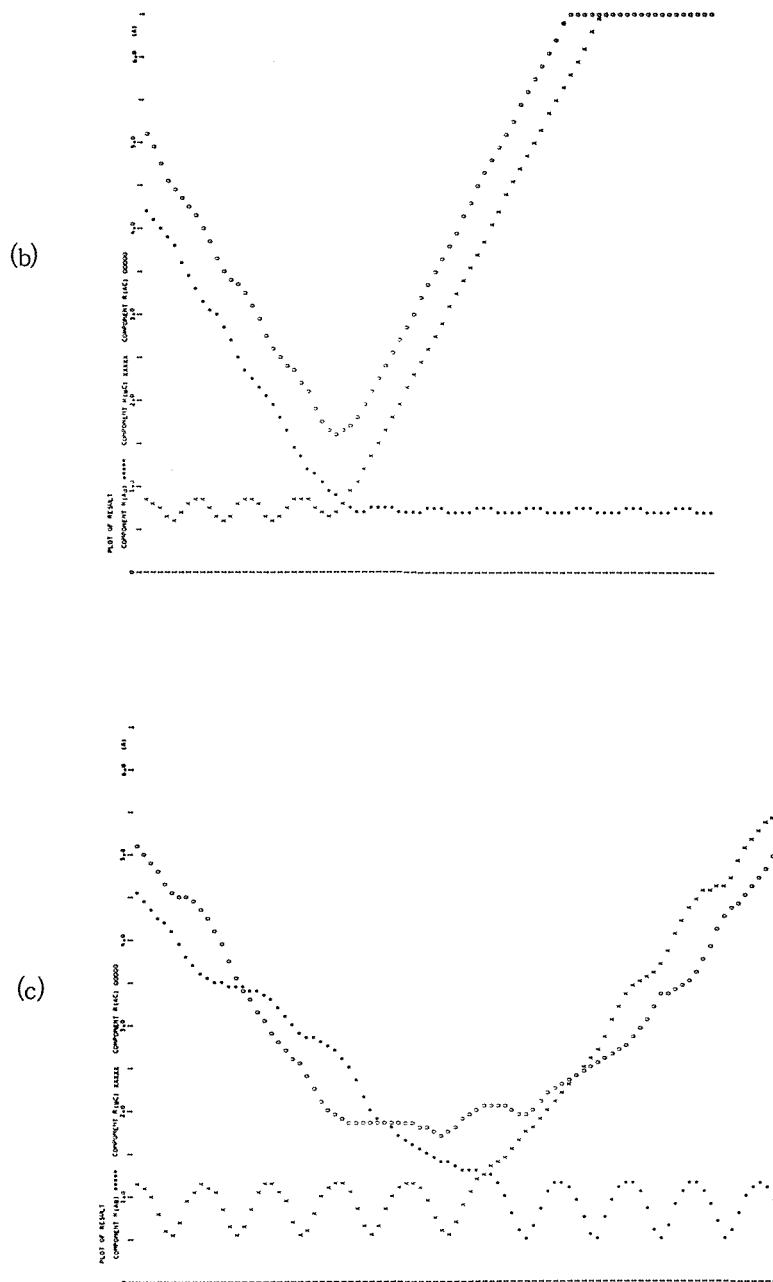


図 4 反応性衝突軌跡の 3 例

- (a) 衝突錯合体を経由する軌跡 (図 3 中の(a)に対応)
- (b) 振動 → 並進エネルギー移動を示す直衝突の軌跡 (図 3 中の(b)に対応)
- (c) 3次元衝突の軌跡

エネルギーの大半がHF分子の振動励起に用いられ、 $F + H_2 \rightarrow HF^v + H$ の反応では、振動量子数 $v = 4, 5$ への励起が予想され、実測の $v = 5, 6$ をよく説明している。

原子-分子、分子-分子間の反応性並びに非反応性衝突の際の回転、振動の緩和時間の計算、並進-回転-振動間のエネルギー移動の機構の検討に古典的軌道計算を利用した例など、気相反応の理論的検討に利用された例は多数にのぼる。

この種の計算は、ポテンシャル曲面そのものは量子力学的に近似されたものであるが、その上の反応軌跡を古典力学的に取り扱う折衷的な方法であり、ポテンシャル曲面の選び方が計算結果を大きく左右する。その多くは、LEP法又はLEPS法によるものであるが、種々の改善が続けられており、非経験的な方法により計算したポテンシャル曲面を利用する例も見られる。

このような古典的な数値解法の特徴を利用して、量子力学における散乱理論を対応原理に基づき古典力学に焼き直して解こうとする試みが見られる。次に紹介するW. H. Millerらの方法がその一例である。⁶⁾

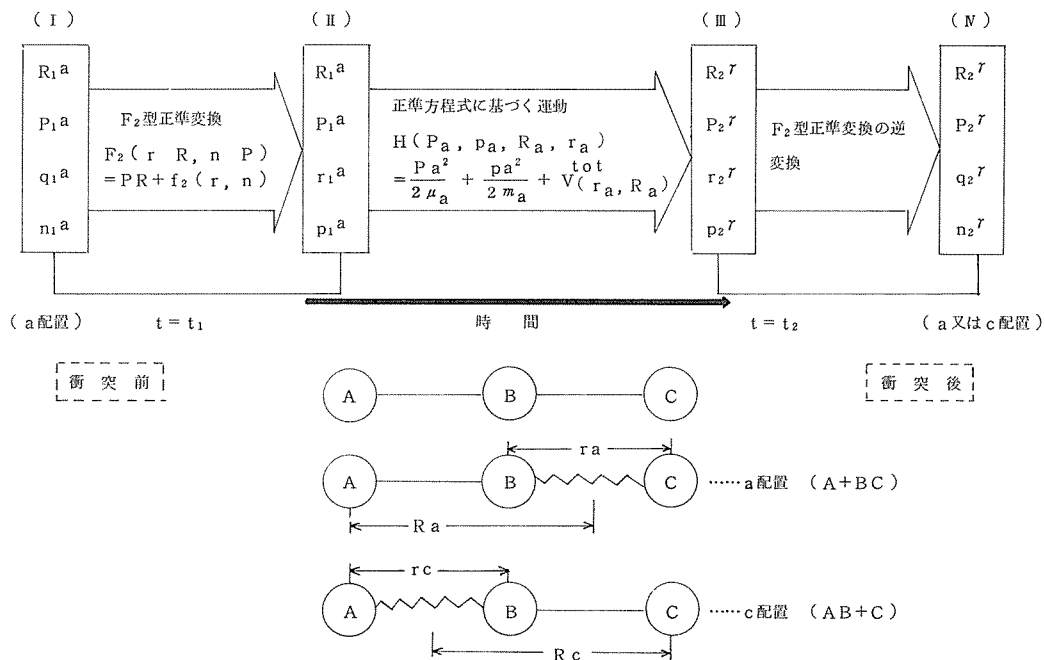


図5 S行列の計算方法の概略

図5に彼等が $H + C_1_2$ の反応性衝突について行った散乱行列(S行列)を求める計算方法の概略を示す。要点は次の2つである。まず、第一に、 $n_1^a \rightarrow n_2^r$ 遷移に関する散乱振幅 $S_{n_2^r, n_1^a}$ の算出は対応原理に基づき $n_2^r(q_1^a) = n_2^r = \text{整数}$ (1)の条件を満たす作用積分 $\phi(n_2^r, n_1)$ を求めることに帰着し、それは正準方程式を解く際に数値解法により求めることができる。第2に、正準方程式は図5に示される一般座標とそれに共役な運動量を用いなければならないが、他方、散乱振幅は分子の固有状態における量子数(ここでは振動量子数)により表示されている。従って、それらの力学変数の橋渡しを F_2 型正準変換によって行なえばよい。この変換は、ある振動量子数をもつ量子状態は、古典力学的には(1)の条件を満たす作用変数を持つ分子固有の周期運動の状態に対応していることからその意味が理解できる。

この F_2 型正準変換は、分子振動のポテンシャルに例えばモーソ関数を選ぶ場合、解析的に与えられ、また数値解法により変換することもできる。

以上の順序で数値計算されたS行列要素を自乗すれば目的とする遷移確率 $P_{n_2^r, n_1^a}$ が得られる。

図6はG, MillerとLightによる($H \cdot C_1_2$)ポテンシャル曲面を用いて上記の軌跡⁷⁾計算を行った結果である。縦軸は終

了状態の振動量子数(反応性では HC_1 , 非反応性では C_1_2)、横軸は $C_1_2(v=0)$ 分子の初期振動位相である。図中の曲線と●印は反応性、○印は非反応性の軌跡をあらわしている。 $H + H_2$ 交換反応においてすでに見られた様に、振動の位相に対して連続的な変化を示す直衝突と、全く不規則な変化を示す衝突錯体を経る衝突とが、この場合にもはっきりと見られる。

図7は $H + C_1_2 \rightarrow HC_1 +$

C_1 反応において C_1_2 分子の初期振動状態が $v=0, 1, 2$ から出発し、さまざまな振動状態の HC_1 分子となる反応確率である。図中において例えば $H + C_1_2(v=2) \rightarrow HC_1(v=n) + C_1$ の反応確率に相当する $P_{n, 2}$ に見い出される起伏は古典的な反応確率の計算からは決して出てこないと考えられる。

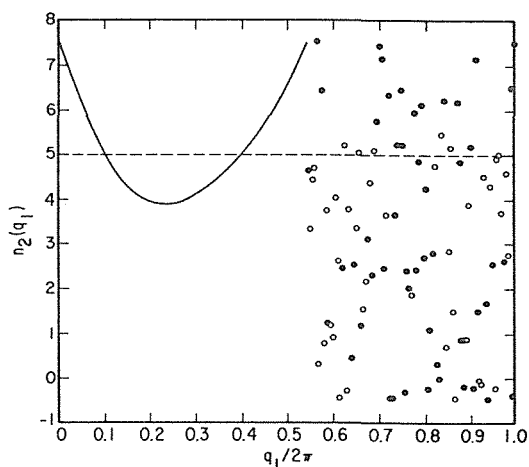


図6 $H + C_1_2(v=0) \rightarrow \begin{cases} HC_1(v=n) + C_1 \\ C_1_2(v=n) + H \end{cases}$
反応の終了状態の振動量子数と C_1_2 の初期振動位相との関係⁷⁾

こうした古典S行列の計算結果から、次の点をその特徴として見る事が出来る。その1つは、量子力学的計算では、非常な困難を伴う反応性のS行列を、古典S行列では比較的容易に求める事が出来る。第2に、古典S行列では衝突軌跡を調べる事により反応過程を直接に見ることが出来る。第3に、遷移を散乱振幅の形で取扱う事から軌跡間の干渉効果も考慮出来ることである。

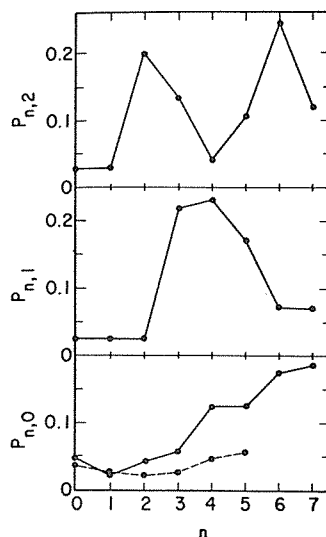


図7 $H+Cl_2(v=0, 1, 2) \rightarrow HCl(v=n)+Cl$ の反応確率 ($P_{n,0}$ における点線は、非反応性衝突による Cl_2 の振動励起確率を示す)7)

なお、ここでは触れなかったが、解析接続を用いることにより、古典軌跡計算では説明できなかったトンネル効果も考慮することが可能であり、今後化学反応におけるトンネル効果の寄与や電子的遷移を含む非断熱的な反応を取扱う上で期待される方法である。⁸⁾

我々は現在、NO分子と水素原子並びに酸素原子の反応を化学発光法を用いて研究しているが、この反応について反応軌跡の計算を行ない、生成物の振動準位への初期分布などを検討することを予定しており、その有用性を期待している。

注 釈

1) この方法に関する綜説を次に挙げておく。興味のある方は参照されたい。

- 1) J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.*, 5, 161 (1972). 2) R. N. Porter, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 25, 317 (1974). 3) N. L. Connor, *Chemical Society Reviews* 5, 125 (1976). 4) D. L. Thompson, *Acc. Chem. Res.*, 9, 338 (1976).
R. N. Porter, L. M. Raff "Classical Trajectory Methods in Molecular Collisions" in "Modern Theoretical Chemistry"

Vol. II, W.H. Miller(ed.), Chapter 1, Plenum Press, New York (1976)

- 2) M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 40, 2033 (1964). , 43, 3259 (1965)。
- 3) J. H. Sullivan, J. Chem. Phys. , 30, 1292 (1959) ; 36, 1925 (1962) ; 39, 3001 (1963) ; 46, 73 (1967)。
- 4) L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thompson, L. B. Sims, J. Chem. Phys. 52, 3449 (1970) ; L. M. Raff, D. L. Thompson, L. B. Sims, R. N. Porter, *ibid*, 56, 5998 (1972)。
- 5) R. L. Wilkins, J. Chem. Phys. , 58, 2326 (1973)。
- 6) C. C. Rankin and W. H. Miller, J. Chem. Phys, 55, 3150 (1971)。
- 7) G. Miller and J. C. Light, J. Chem. Phys, 54, 1643 (1971)。
- 8) W. H. Miller, Advances Chem. Phys. , 25, 69 (1974)。