

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

資料

## 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 っ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。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。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い出している。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込みを行なう。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遂次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<sup>-16</sup>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<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>の誤差範囲で初期状態に一 致することを確かめた。流れ図にあるDO IPHASE…の繰返しによって、初期の分子振動 の位相を0~πの範囲で少しづつ変化させた。

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なって、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)としる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(a)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+H2 衝突の 例として、衝突径数0.3(A)、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<sub>2</sub>+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。

 $H_2 + I_2 \rightarrow 2 H I の反応は、従来 2 分子反応の典型例として教科書に記載されることも$ 3)多かったが、Sullivanの注意深い実験により I + I + H<sub>2</sub> → 2 H I の素反応過程 が 錯 合体 I H<sub>2</sub> を経て進行することが明らかにされた。R affらの軌跡計算の結果もこれを支持し、弱く結合した錯合体 I H<sub>2</sub>の役割が大きい事を示した。

発熱反応  $F + H_2 \rightarrow HF^{\nu} + H, F + HC1 \rightarrow HF^{\nu} + C1, F + RH \rightarrow HF^{\nu} + R$ (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、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<sup>6</sup> cm/s)





(b)

ネルギーの大半がHF分子の振動励起に用いられ、F+H<sub>2</sub> → HF<sup>v</sup>+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。

原子ー分子、分子ー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、 並進一回転一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色を利用して、量子力学における散乱理論を対応原理に基ず 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+C12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、 $n_1^a \rightarrow n_2^7$ 遷移に関する散乱振幅S $n_2^7$ ,  $n_1^a$ の算出は対応原理に基づき $n_2^7(q_1^a) = n_2^7 =$ 整数(1)の条件を満たす作用積分 $\phi(n_2^7, n_1)$ 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F2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F2型正準変換は、分子振動のポテンシャルに例えばモース関数を選ぶ場合、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。

了状態の振動量子数(反応性では HC1,非反応性ではC1<sub>2</sub>)、 横 軸はC1<sub>2</sub>(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、〇印は非反応性の軌跡をあ らわしている。H+H<sub>2</sub>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 突錯合体を経る衝突とが、この場合 にもはっきりと見られる。

 $\boxtimes$  7 iH+C 1<sub>2</sub> → HC 1+

C1反応においてC12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HC1分子となる反応確率である。図中において例えばH + C12(v = 2) → HC1 (v = n)+C1の反応確率に相当するPn, 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。

- 44 -

こうした古典S行列の計 算結果から、次の点をその 特徴として見ることが出来 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 求めることが出来る。第2 に、古典S行列では衝突軌 跡を調べることにより反応 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<sub>2</sub>(v=0, 1, 2)→HCl(v=n)+Cl の反応確率(Pn, o における点線は、 非反応性衝突に よるCl<sub>2</sub>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。

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。

J. C. Polanyi, Acc. Chem. Res., <u>5</u>, 161 (1972). 2) R.
N. Porter, Annu. Rev. Phys. Chem., <u>25</u>, 317 (1974). 3) N.
L. Connor, Chemical Society Reviews <u>5</u>, 125 (1976). 4) D.
L. Thompson, Acc. Chem. Res., <u>9</u>, 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. Rorter, R. D. Sharma, J. Chem. phys. 40, 2033 (1964). <u>43</u>, 3259 (1965).
- 3) J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., <u>30</u>, 1292 (1959); <u>36</u>, 1925 (1962); <u>39</u>, 3001 (1963); <u>46</u>, 73 (1967).
- 4) L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thompson, L. B. Sims, J. Chem. Phys. <u>52</u>, 3449 (1970); L. M. Raff, D. L. Thompson, L. B. Sims, R. N. Porter, ibid, <u>56</u>, 5998 (1972).
- 5) R. L. Wilkins, J. Chem. Phys., <u>58</u>, 2326 (1973).
- 6) C. C. Rankin and W. H. Miller, J. Chem. Phys, <u>55</u>, 3150 (1971)。
- 7) G. Miller and J. C. Light, J. Chem. Phys, <u>54</u>, 1643 (1971)。
- 8) W. H. Miller, Advances Chem. Phys., 25, 69 (1974).