

氏 名 中 村 恒 夫  
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)  
 学位記番号 理 博 第 2137 号  
 学位授与の日付 平成 12 年 1 月 24 日  
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
 研究科・専攻 理学研究科化学専攻  
 学位論文題目 Quantum Dynamics Study on State Resolved Rate Constants in Unimolecular Reactions  
 (単分子反応における状態の特定された反応速度定数についての量子力学による研究)

論文調査委員 (主 査)  
 教授 加藤重樹 教授 梶本興亜 教授 廣田 襄

### 論 文 内 容 の 要 旨

気相における単分子反応は、多くの化学反応の中で最も基本的なものであり、そのプロセスを解明することは、単に該当する系の特性を明らかにするだけでなく、種々の複雑なプロセスを含むより一般的な化学反応について統一的な説明を与えるための基礎概念を確立することにつながる。特に遷移状態理論に代表される統計論的アプローチは反応の理解に確固とした枠組を与え、それをを用いた反応速度定数の計算は様々な系に適用され成功を収めてきた。その一方、統計理論に従わない反応系の存在も確認されており、この非統計性から統計性への移行をどのように理解するかといった問題が残されている。

申請者は、 $N_2O$  のスピン禁制前期解離反応を取り上げ、 $1^3A'$  状態への解離反応速度定数を  $1^1A'$  の各振動固有状態に対し Fermi golden rule に基づき計算し、様々なエネルギー領域での反応定数の分布と揺らぎを調べ、random matrix 理論に基づく RM/TST 理論の結果と比較を行った。まず、ポテンシャル曲面の形状を調べ、2つの電子状態間の最小エネルギー交差点 (MEX) が中間エネルギー領域にあること、交差曲面が N-O 変角に対し MEX からみて約 16 kcal/mol の障壁を持つことが分かった。次に速度定数の分布は中間領域では多数の小さい値と少数の平均値より大きい値からなり、平均値近傍にはほとんど状態が存在しないことが分かった。これは、量子準位統計の結果と合せて、非統計的解離反応の存在を示しており、その機構も明確に IVR の不完全さとして解釈される。一方、エネルギーの高い irregular 領域に対しても反応速度分布を求めた。80 kcal/mol までは解離定数はまだ多くの状態が平均値の 1/2 以下で、揺らぎも大きい。それに対し 80 kcal/mol をこえると、ゆらぎは急激に減少する。RM/TST によれば、これは実効的解離チャンネルの急激な増大と解釈されるが、先に述べた交差ポテンシャル曲面の障壁を越えるのが丁度このエネルギー領域であり、物理的状況を反映していると考えられる。しかし、この領域でさえ RM/TST の予測する速度分布に比べ、ゆらぎは大きく、統計的とはいえないことがわかった。従って、量子準位統計だけでは反応の統計性の指標としては不十分である。

解離チャンネルとして更に  $3A'$  と同程度重要な  $1^3A'$  状態も考慮にいった速度定数を計算した。この際、有効ハミルトニアンを計算し対角化することで各速度定数は非摂動的なものになっている。また得られた有効ハミルトニアンの虚数部分の行列を直接解析して遷移状態を定義し、統計論や RM/TST の基本仮定を検証した。さらに、これを高い回転状態 ( $J > 0$ ) にも適用し、振動-回転相互作用が反応の統計性にどう関与するのかを明らかにした。

まず、 $J=1, 2$  の状態については正確な量子力学を行なった。golden rule でも反応定数を計算し、両者を比較して、摂動的扱いが非常によい近似であることを確認した。速度分布は  $J$  の増加に伴い鋭くなり、ゆらぎが小さくなっていった。一方、振動回転相互作用を無視した場合には  $J=0$  のものとほとんど変化しなかった。量子準位統計により、振動回転相互作用は最も高いエネルギー領域 ( $> 80$  kcal/mol) において、強い K-mixing をひきおこすことが示された。ところが、減衰行列に対しては K-mixing は非常に弱く、K は非常によい保存量であることがわかった。次に減衰行列から厳密な各  $J$  での

RM/TSTによる速度分布を求め比較を行なった。結果は全てのJに対し依然、ゆらぎはRM/TSTのものより大きく、Jの増加も両者の不一致度はあまり変化しなかった。そこで、この減衰行列を対角にする状態を新たに遷移状態として定義し、これを基底として一重項振動状態を表現し、固有ベクトルの成分の分布を解析することで、統計性の程度を評価した。その結果、RM/TSTによる統計極限に比べ、反応性の高い遷移状態にアクセスしない振動固有状態が多く存在することがわかった。また、このような振動状態がそのエネルギー領域内の全振動状態中に占める割合はJに対してあまり変化しなかった。つまりJの増加、振動回転相互作用は状態の乱雑さには大きな寄与はしない。さらに減衰行列のK保存性を利用して、より高く励起した回転状態J=4, 10, 20についてモデル計算を行った。結果、速度分布はさらに鋭くなっていき、Jの増加とゆらぎの減少との関連がより明かになった。その意味で、分布は充分統計的になったといえるが、RM/TSTの分布の方もJの増加により鋭くなるため、やはり両者の不一致は改善しない。また、簡単な数学的モデルを用いた解析により、ゆらぎの減少は状態の乱雑さが振動回転相互作用により増すことよりも、Jが増えることで、我々が定義した意味での遷移状態の絶対数が増加することによるものであることが分かった。以上により、反応定数の分布とそのゆらぎという観点から反応をみたとき、量子力学に基礎を置いた統計理論としてのRM/TSTによる解析の有用性と、非統計から統計的反応への移行が従来の統計論の基本仮定であるランダムなエネルギー分配だけでなく、反応チャンネルとしての遷移状態の絶対数の増加によっても引き起こされることが示された。

### 論文審査の結果の要旨

化学反応の速度過程・ダイナミクスは遷移状態理論やRRKM理論などの統計理論に基づいて理解されてきた。しかし、最近のSEP法による実験に代表される分子の高振動励起状態におけるエネルギー準位と線幅の測定は、各振動・回転状態が固有の反応速度定数を持ち、それらの揺らぎが反応ダイナミクスの特異性を強く反映していることを明らかにしてきた。このような実験結果を説明し、反応ダイナミクスについての本質的な理解を得るためには量子論に基づく理論的研究が不可欠である。

量子状態が特定された反応速度定数の分布に関しては、これまでrandom matrix理論に基づいて定式化された現象論的モデルが用いられてきたが、これはダイナミクスについての統計性を前提とするものであり、実際に観測される速度分布を考える上で余りにも理想化されている。申請者は、具体的な化学反応系に対して実体的なモデルを構築し、量子力学計算によって量子状態の特定された速度定数を精密に求めることにより、速度定数分布の揺らぎをもたらす原因とその統計性発現の機構について理論的研究をおこなっている。

申請者は、具体的な反応系として $N_2O$ 分子のスピンの禁制前期解離反応を取り上げている。この反応は、大気化学で重要な役割を果たし、古くから研究が行われてきたが、量子力学による反応ダイナミクスについての詳細な研究は申請者の研究が初めてである。具体的には、電子相関を取り入れた電子状態理論を用いて $N_2O$ の1重項、3重項状態のポテンシャル面を求め、(1) 1重項状態の解離極限に対応するエネルギー領域までの振動のエネルギー準位をもとめ、準位間隔統計を調べている。また、(2) Fermiのgolden ruleを用いて1重項 $N_2O$ 分子の各振動量子状態に対応する反応速度定数を求め、random matrix理論から予測される速度定数分布との比較を行うと共に、(3) 反応速度に対する回転の効果調べ、速度分布の統計性発現に対する状態間混合の役割について考察を行っている。

申請者は、以上の研究により、 $N_2O$ 分子の振動状態は、低エネルギー領域ではその分布はPoisson分布で表現されるregularな状態、高エネルギー領域ではWigner分布で表されるirregularな状態をとることを見いだすと共に、1重項-3重項遷移が重要となるエネルギー領域では両者が共存していることを明らかにしている。また、回転の角運動量がゼロの状態に対しては、エネルギー準位間隔がWigner分布で表されるような領域でも速度分布がrandom matrix理論から予測されるものと大きく異なり、前期解離反応にモード選択性があることを見いだした。更には、回転の量子数が増加するにつれて、反応速度分布の揺らぎが小さくなり、統計性が出現してくるが、理論計算による速度分布はrandom matrix理論に基づくモデルでは説明できないとの結論を得ている。

申請者は、このように $N_2O$ の前期解離反応という具体的な問題を取り上げ第一原理からの量子力学計算を実行することにより、化学反応の新しい量子ダイナミクス理論を構築する上での基礎となる重要な知見を得ている。更に、非断熱遷移を伴う化学反応を記述するための有効ハミルトニアン構築、遷移状態についての新しい定式化及び大きな回転量子数を持

つ反応系を取り扱うための random coupling モデルの導入など化学反応の量子ダイナミックスの理論の研究を進める上で方法論的寄与も行っている。これらは、申請者が取り上げた化学反応系だけではなく幅広い問題に適用することができる。

以上、本申請論文は、単分子反応の状態が特定された反応速度定数を量子論に基づいて求める新しい方法論を提案すると共に、化学反応のダイナミックス理論の構築を行う上での重要な寄与を行ったものとして博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認められる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について試問した結果、合格と認めた。