

[オプション課題 5.1]  $O + H_2 \rightarrow OH + H$  反応速度定数

遷移状態  $TS^*$  を経由して進行する反応  $A + B \rightarrow TS^* \rightarrow$  (生成物) の反応速度定数は、遷移状態理論によれば、

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\circ(TS^*)}{Q^\circ(A)Q^\circ(B)} \exp\left(-\frac{\Delta E^*}{k_B T}\right) \quad (5-7)$$

で与えられる。ここで  $Q^\circ(A)$ ,  $Q^\circ(B)$ ,  $Q^\circ(TS^*)$  は A, B,  $TS^*$  の (単位体積あたりの) 分配関数、 $\Delta E^*$  は遷移状態と反応物のエネルギー差 ( $TS^*$  の A + B を基準にしたエネルギー) である。分配関数の評価は、これまでの課題と同様である。並進分配関数比は以下のようになり、相対並進分配関数を 1 つ評価すればよい。

$$\frac{Q_{trans}^\circ(TS^*)}{Q_{trans}^\circ(A)Q_{trans}^\circ(B)} = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \frac{m_A m_B}{m_{TS^*}}\right)^{-3/2} = \left(\frac{2\pi \mu k_B T}{h^2}\right)^{-3/2} = \frac{1}{Q_{trans}^\circ(A-B)} \quad (5-8)$$

ここで  $\mu$  は A と B の換算質量である (質量保存から  $TS^*$  の質量 =  $m_A + m_B$ )。

## [問題 o5-1]

反応、



の 500, 1500, 2500K における反応速度定数を、遷移状態理論を用いて計算せよ。反応物および遷移状態に関する以下の情報を用いよ。

質量	O 原子 16.0 amu, H 原子 1.0 amu	
遷移状態の反応物に対するエネルギー差	51.9 kJ mol <sup>-1</sup>	
O 原子:	電子状態( <sup>3</sup> P)の多重度 9	
H <sub>2</sub> 分子:	電子状態( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )の多重度 1	
	振動数	4162 cm <sup>-1</sup>
	回転定数	59.3 cm <sup>-1</sup>
TS* (遷移状態):	電子状態( <sup>3</sup> Π)の多重度 6	
	振動数	1738 cm <sup>-1</sup> [対称伸縮]
		839 cm <sup>-1</sup> [変角振動 (a'')]
		562 cm <sup>-1</sup> [変角振動 (a')]
		(1842i cm <sup>-1</sup> [反対称伸縮 - 反応座標])*
	構造: 直線(O-H-H)、 $r(H-H) = 0.893 \text{ \AA}$ , $r(O-H) = 1.212 \text{ \AA}$	

\* 遷移状態理論の計算では虚数の振動数は使わない。この値は以下の課題 o5-o3 で使う。

## [問題 o5-2]

反応 (R5) の速度定数は実験的に多くの測定が報告されており、次式で表現される。

$$k(O + H_2) = 8.5 \times 10^{-20} T^{2.67} \exp(-3163/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [300 - 2500 \text{ K}]$$

この速度定数と遷移状態理論による計算値を比較せよ。

## [問題 o5-3]

この反応 (R5) の速度定数の測定結果は低温で TST (遷移状態理論) 計算値より明らかに大きい。この理由は主に量子力学的なトンネル効果によるものと考えられている。トンネル効果を補正する方法として、下式の Wigner 補正が知られている。

$$k_{Wigner} = k_{TST} \left\{ 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu^*}{kT} \right)^2 \right\} \quad (5-9)$$

$\nu^*$  は遷移状態の反応座標に対応する振動数(虚数)である。TST 計算の結果にこの補正を施して、実験値と再度比較してみよ。

[オプション課題 5.2] O + H<sub>2</sub>S 反応の分岐率

酸素原子(O)と硫化水素(H<sub>2</sub>S)の反応には、以下の2つの競合する反応経路があることが知られている。



1600K 付近の実測では、各反応経路への分岐率は引抜反応 80%、置換反応 20%であることが報告されている。各反応経路の遷移状態に関しては量子化学計算から以下のような構造と、振動数に関する情報が得られている。これらの情報と、実験で得られている分岐率を用いて、2つの遷移状態のエネルギー差を推定せよ。トンネル効果に関して、Wigner 補正を行った場合、無視した場合の両方で結果を比較せよ。

[TS<sub>a</sub>, TS<sub>b</sub> はそれぞれ反応経路 a, b の遷移状態を表わす]

電子状態の多重度: TS<sub>a</sub>: 3, TS<sub>b</sub>: 3

構造 (結合長の単位は Å) :

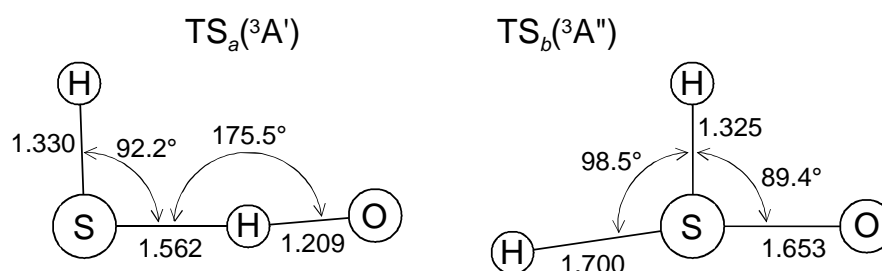


図 5-1. 遷移状態の構造

回転定数は構造から計算できるが、主軸の決定の計算は煩雑であるので、以下の回転定数の値を用いてよい。

回転定数 TS<sub>a</sub>: A = 291.81, B = 6.09, C = 5.96 [GHz]

TS<sub>b</sub>: A = 287.65, B = 14.63, C = 13.92 [GHz]

振動数 TS<sub>a</sub>: 391, 473, 482, 1096, 2887, 3150i [cm<sup>-1</sup>]

TS<sub>b</sub>: 291, 569, 672, 1216, 2901, 1092i [cm<sup>-1</sup>]

(注: 虚数は反応座標方向の振動数)