4E07

半古典的インスタントン理論による非断熱反応速度定数の定式化

（国立交通大学理学院分子科学所 1)，物理所 2)）

中村宏樹 1)、寺西慶哲 2)

Semiclassical Instanton Theory of Nonadiabatic Reaction Rate Constant

(National Chiao Tung Univ., IMS1), Inst. Phys.2))

Hiroki Nakamura1), Yoshiaki Teranishi2)

[序]　反応速度定数は化学反応を特徴づける重要な物理量であり、Eyring や Wigner の古典論的な研究[1,2]以来、直接この量を評価する為の多くの研究がなされている。量子論的遷移状態理論の展開である[3-6]。その中でも最近、場の量子論に端を発するインスタントン理論の展開が盛んである[4,6,7]。しかしこれらはいずれも電子的に断熱な反応に対するものであり、非断熱反応に対しては今迄に、最小エネルギー交差点や Landau-Zener 公式に基づいた研究[8,9]、フラックス相関関数と Zhu-Nakamura 公式を用いた研究[10-12]などがなされている。本研究では半古典的インスタントン理論[4,7]と Zhu-Nakamura 公式を用いてコンパクトな公式の導出を行った。

[半古典的インスタントン理論] 反応速度定数は次式で与えられる。

$$k \simeq \frac{2}{\hbar\beta}\frac{\mathrm{Im}\,Q}{\mathrm{Re}\,Q} = \frac{2}{\hbar\beta Q_r}\mathrm{Im}\int D[x(\tau)]\exp(-S_{eff}[x(\tau)]/\hbar)$$

$$S_{eff} = \int_0^{\hbar\beta}(\frac{\mu}{2}(\frac{dX}{d\tau})^2 + V[X(\tau)])d\tau + \sigma[X(\tau)]$$

Q は分配関数、Q_r は反応物の分配関数、 τ =it は虚時間、D[**x**]は経路積分、X(τ)は曲線 1-次元のインスタントン軌道の座標を表す。反応とは反応物の崩壊を意味するので、その速度は分配関数の虚部（遷移状態からの寄与）に比例する筈である。分配関数を作用関数の経路積分で表現し、虚時間に沿っての（従って上下を逆さまにしたポテンシャル（-V）に沿っての）プロパゲーターS_{eff} で表す。N-次元の座標 **x** はインスタントン軌道とそれに垂直な(N-1)-次元の座標で表される。インスタントン軌道 $X_{inst}(\tau)$は作用積分の停留条件（$\partial S_{eff}/\partial X=0$）から求められる。σ[X]は(N-1)-次元の座標からの寄与で、調和振動子近似の下モノドロミー行列の伝搬微分方程式を解き、その固有値λ_nを用いて

$$\sigma[X(\tau)] = \hbar\sum_{n=1}^{N-1}\ln[2\sinh(\lambda_n[X(\tau)]/2)]$$

と与えられる。最終的に、速度定数は次式で与えられる。

$$k = \frac{Q_{trans}}{Q_r}f \qquad Q_{trans} = \prod_{n=1}^{N-1}\frac{1}{2\sinh[\lambda_n(\beta)/2]}$$

f はインスタントンに沿っての 1-次元透過係数である。

[非断熱反応速度定数] 上記定式化に於いてポテンシャルが非断熱系であることを考慮する

と、$S_{eff}[X(\tau_\beta)]$が次式で置き換えられる$(\tau_\beta = \hbar\beta)$。

$$S_{eff}^{ND}[X(\tau_\beta)] = \int_0^{\tau_\beta} (\frac{\mu}{2}(\frac{dX}{d\tau})^2 + V[X(\tau)])d\tau + \sigma - \ln(1-p_{ZN}) + 2\hbar\phi_S[X(\tau_\beta)]$$

p_{ZN}は Zhu-Nakamura の非断熱遷移確率、ϕ_Sは遷移に伴う動的位相である。速度定数は次式で与えられる。

$$k = \frac{Q_{trans}}{Q_r} f_{ND} \qquad f_{ND} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int dEP(E)\exp(-\beta E)$$

P(E)はエネルギーE での非断熱透過確率で Zhu-Nakamura 理論で与えられる。

[計算例] インスタントン軌道を求めるには作用積分の停留条件を解く必要がある。これには Mil'nikov-Nakamura の方法を用いる[13]。但し今の場合には、トンネル軌道の始終点をも変分で求める必要がある。非断熱トンネル型の共線系反応モデルでの計算を行ったのでその結果を報告する。

文献

[1] H.Eyring, *J.Chem.Phys.* **3**, 107 (1935);*Trans.Faraday Soc.* **34**, 41 (1938).

[2] E.Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 29 (1938).

[3] D.G.Truhlar, In "*The Theory of Chemical Reaction Dynamics*" ed. by M.Baer (CRC, BocaRaton, 1985) Vol.4, Chap.2.

[4] V.A.Benderskii, D.E.Makarov and C.A.Wight, "*Chemical Dynamics at Low Temperatures"* (John Wiley and Sons 1994).

[5] W.H.Miller, In "*Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*" ed. by R.E. Wyatt and J.Z.H.Zhang (marcel Dekker, New York, 1996),Chap.10.

[6] W.H.Miller, Y.Zhao, M.Ceotto and S.Yang, *J.Chem.Phys.* **119**, 1329 (2003).

[7] M.Kryvohuz,*J.Chem.Phys.* **134**, 114103 (2011).

[8] Y,Okuno and S.Mashiko, *Int.J.Quant.Chem.* **102**, 8 (2005).

[9] A.J.Marks and D.L.Thonpson, *J.Chem.Phys.* **96**, 1911 (1992).

[10] Y.Zhao, G.Mil'nikov and H.Nakamura, *J.Chem.Phys.* **121**, 8854 (2004).

[11] Y.Zhao W. Liang and H.Nakamura, *J.Phys.Chem.* **A110**, 8204 (2006);Y.Zhao and H.Nakamura, *J.Theor.Comp.Chem.* **5**, 299 (2007);Y.Zhao, M.Han, W.Liang and H.Nakamura, *J.Phys.Chem.* **A111**, 2047 (2007).

[12] H.Nakamura, "*Nonadiabatic Transition: Concepts, Basic Theories and Applications* "[2nd ed.] (World Scientific, Singapore, 2012).

[13] G.Mil'nikov and H.Nakamura, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **10**, 1374 (2008).