

反応座標切替機構の量子的兆候

(北大電子研) 寺本 央, 戸田幹人, 小松崎 民樹

Quantum manifestations of reaction coordinate switching mechanism

(Hokkaido Univ, RIES) Hiroshi TERATOMO, Mikito Toda, Tamiki KOMATSUZAKI

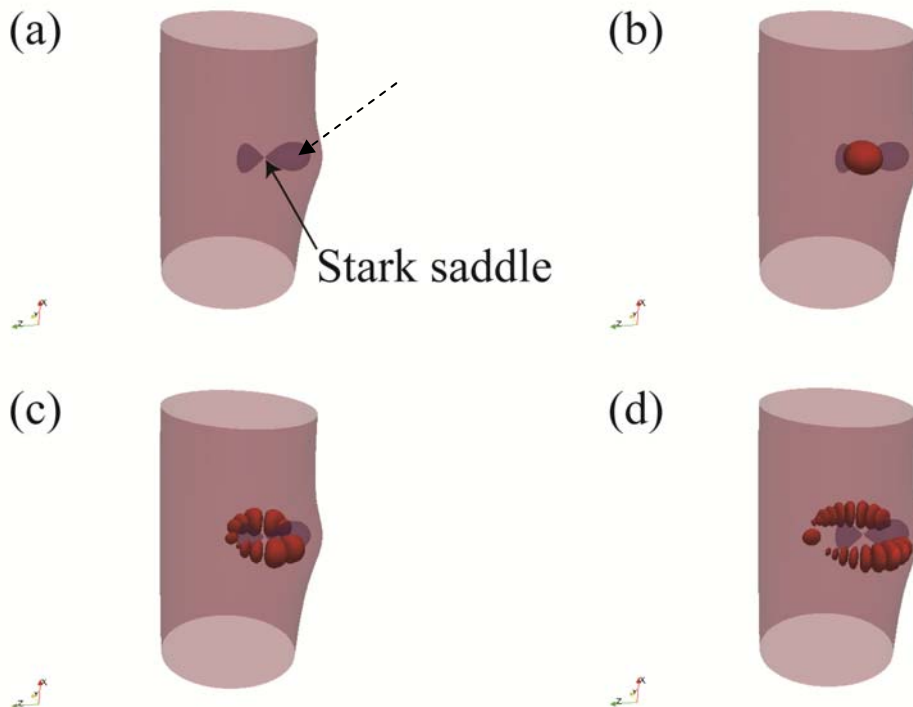
【序】反応座標切替機構とは、分子のエネルギーをあげていくと、あるエネルギーを境に、その分子の主要な構造転移反応が別の新しい構造転移反応に切り替わる、というものです[1]。1935年頃、Eyringらによって、H.絶対反応速度論と呼ばれる統計的化学反応理論が、分子の物性からその分子の構造転移などの化学反応を予測するために提唱されました。その理論の骨子は、彼の著書『THE THEORY OF RATE PROCESSES』にまとめられています。そこで登場する反応座標とは、分子の生成物と反応物に相当する二つの安定構造をつなぐ最小エネルギー経路に添う座標のことでした。その最小エネルギー経路は、分子の運動が十分ゆっくりしていてボルツマン分布に従うとすると、もっとも起こりやすい経路ですから、その理論が提唱されて以来、多くの化学者によって、化学反応は最小エネルギー経路に沿って起こると考えられてきました。そのときに最小とされるべきエネルギーは、分子が静止していると仮定したときに分子が持っているエネルギーで、ポテンシャルエネルギーと呼ばれているものです。従って、ここでの反応座標は、ポテンシャルエネルギーの形状だけからきまり、分子の運動形態には依存しません。

しかし、一般に、分子がどのように形を変えるかは、分子の運動形態に依存します。身近な例で説明しますと、ボブスレーが走る軌跡は、コースの形状だけからは決まらず、ボブスレーの速度、ボブスレーに乗っている人の動き、等の運動形態に依存するようなものです。また、近年、non-IRC反応と呼ばれる必ずしも反応が反応座標に沿って起こらない反応も数多く見出されてきています。以上のことから、分子の運動形態の情報も含んだ、より一般的な反応座標の概念をつくることが望まれてきましたが、そのような概念は、本研究グループの小松崎教授、同時期に、ジョージア工科大学の T. Uzer、ブリストル大学の S. Wigginsらによって2000年頃に独立に考え出されました。しかし、そのような一般化された反応座標も分子のエネルギーとともに連続的にしか変化しないものと考えられていて、その反応座標が不連続的に別の反応座標に切り替わる可能性に関してはまったく議論されてきませんでした。

我々は、そのような不連続的な切り替わりが実際に起こる、ということを電場と磁場中を運動する水素原子のモデルにおいて示しました。また、その切り替わりの機構を、より一般的な、法双曲不変多様体と呼ばれる概念に基づき説明することに成功しました。これにより、この切り替わりは、このモデルに特有なことではなく、あるクラスの分岐を示す分子全般に起こりうる、ということが分かりました[1,2]。この切り替わりの機構は、現在、分子の構造転移反応の制御にも利用できると考えられています。

【発表内容】本発表では、この反応座標切替機構の量子的兆候について、先の電場と磁場中を運動する水素原子のモデルにおいて示します。この系は水素原子の電子が3次元空間中を下図(a)に示すポテンシャル面を感じながら運動する系です。この系には、図(a)の Stark サドルをはさんで二つの安定なポテンシャル井戸があり、電子のエネルギーが Stark サドルのそれに近いと Stark サドルの IRC の方向(下図の z 方向)にサドルを越えるのがこの電子

の運動の律速となります。このIRCの方向は電子の運動エネルギーには依存しませんが、電子の運動エネルギーが増加するとともに、図のx方向の電子の運動が不安定化し、 $E = 0.99$ を境に電子の運動の律速となるべき方向がx方向へと切り替わります。本発表では、その切り替えに際し、Starkサドルの法双曲的不変多様体とその不安定多様体に対応する量子共鳴状態の構造がどのように変化するかを議論します。下の図(b)では $E = 0.07$ の量子化条件を満たす法双曲不変多様体上の最も短い不安定周期軌道近傍に局在する半古典波束(以下ではチューブ関数と呼ぶ)を示します。なぜ短い周期の不安定周期軌道なのかといえば、短い周期の周期軌道は対応する量子状態にスカーとして寄与することが多いことが経験的に知られているからです。このエネルギー領域では、チューブ関数はサドル直上に位置していて、二つのポテンシャル井戸を分離しています。さらにエネルギーを上げていくと、その不安定周期軌道に対応するチューブ関数はサドルから離れていき、反応座標が切り替わる $E = 0.99$ に近づくに従ってyz平面を分断するように(よって、新しい運動の律速方向となるx方向と直交するように)動きます。本発表では、これらのチューブ関数に対応する量子共鳴状態を計算し、その構造が反応座標の切替をうけてどのように変化するかを議論します。



図：直交する電場磁場中の水素原子の電子が感じるポテンシャル等高面とその上のStarkサドルに対応する法双曲的不変多様体上の最も短い周期軌道上に局在するチューブ関数。(a)電子の感じるポテンシャルの等高面。青がエネルギーがStarkサドル直上 $E = 0.0$ の等高面(8の字が交差している点がStarkサドル)。赤がエネルギーが $E = 1.5$ (反応座標が切り替わった後)のエネルギーの等高面。点線の矢印で示す位置に水素原子があり、IRCは図のz方向に伸びている。(b-d) Starkサドルに対応する法双曲的不変多様体上の一番短い不安定周期軌道上に局在するチューブ関数((b) $E = 0.07$ (c) $E = 1.01$ (d) $E = 1.93$)

[1] U. Lourdraj et al, J. Phys. Chem. A, 113, 2236 (2009).
 [2] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki. Phys. Rev. Lett.,106:054101 (2011).
 [3] H. Teramoto, M. Toda, and T. Komatsuzaki, Nonlinearity, submitted.