

2E02

反応の運命を分ける反応性境界: 定義の一般化と H_5^+ プロトン移動反応における反応性境界の抽出

(北大生命院¹, 北大電子研²)

永幡 裕¹、河合 信之輔¹²、寺本 央¹²、Chun-Biu Li¹、小松崎 民樹¹²

Reactivity boundary dividing fate of reaction: its generalization and its application to H_5^+ proton transfer reaction associated with index-two saddles

(Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ.¹, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.²)

Yutaka Nagahata¹、Hiroshi Teramoto¹²、Chun-Biu Li¹、Shinnosuke Kawai¹²、Tamiki Komatsuzaki¹²

【序】 化学反応動力学の研究は反応の始状態から終状態までどの様に進行するのかの理解を目的としている。特に反応動力学を理解する上で鍵となると考えられるのは、どの様なダイナミクスを経れば反応が生起するのかという問いである。化学反応過程は、古典的には、反応系・生成系と呼ばれる相空間上の2つの領域を繋ぐトラジェクトリを用いて記述される。この様なトラジェクトリのうち反応系から出発したトラジェクトリには、生成系に至るものと反応系に戻るものが存在する。両者の間には両者を分ける境界が存在する。本講演の主題はこの反応性を分ける境界についてである。1950年代のWallらの発見を元にJ. S. Wright[1]やP. Pechukas[2]らの一連の研究によって明らかにされた(1970年代後半から1980年代前半)そのような境界は、その後M. J. DavisらやN. de Leonら等によってこうした研究が力学系の理論を使って再定義されるようになった(1980年代前半から1990年代前半)。小松崎らやS. Wigginsらによって正準摂動を用いることで多自由度系でも、一次のサドル点(不安定方向が一自由度のみの)での相空間構造が多自由度系でも解析可能となった[3]。

他方、全角運動量がゼロでない場合や、複雑な分子にはエネルギー的にアクセス可能な2次以上のサドル点が存在することが知られている。例えばRoaming反応、Kinetic Transition Stateにおいて、2次のサドルが果たす役割を明らかにする事が期待されている。ごく最近になって、二次のサドルへの力学的反応理論の拡張がなされるようになってきた[2]が、それらの研究で用いられていた正準摂動を用いる上での従来の仮定がない立たない可能性を我々は明らかにした[3]。また、2次以上のサドル点にはそれより下の次数のサドル点(例えば1次のサドル点)を伴うことが知られており、2次以上のサドル点を介した反応を理解する為には、複数のサドル点を介した反応も同時に理解する必要がある。

本講演では、上述のように、従来からある概念では理解できなかった、高次のサドルかつ複数のサドルを介した反応への力学的な性質に基づいた(反応の可否を分ける)反応性境界の一般化をJ. S. Wright[1]やP. Pechukas[2]らによる一連の研究に立ち返って行う。また、具体例として H_5^+ プロトン移動反応の3自由度系トイモデルにおける反応性境界と解析によって得られた非一様な反応性について紹介する。

【理論】 ここでは、反応性境界の一般化を行う。相空間上の適当な領域(例えば反応系や生成系)を反応における状態(例えば S_1, S_2)とする。これらの状態の間にはいずれにも属さない中間領域があるとする。殆どのトラジェクトリは十分な時間が経てばいずれかの状態に至る。また時間逆発展した場合も同様である。 S_1 から S_2 に至るトラジェクトリ(またその逆)

を r_{12} (r_{21})、 S_1 , S_2 から自身に戻ってくる軌道を n_1, n_2 とする。両者の間には下記の様な境界となる軌道が存在しそれを反応性境界と呼ぶ。またこれらの軌道が漸近する集合を反応性境界の種と呼ぶ。

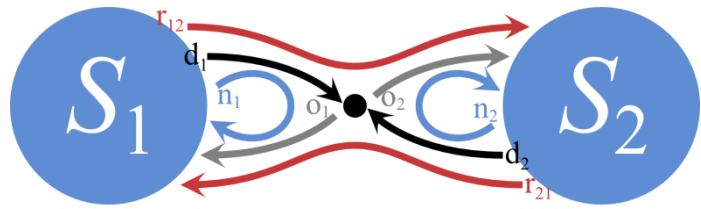


図 1 軌道の行先(d_1, d_2)と起源(o_1, o_2)を分ける反応性境界

反応性境界 I: 行先を分ける集合 d_1, d_2

軌道の集合であって、その起源がある状態に属し、かつその行先がいずれの状態にも属さない軌道の集合

反応性境界 II: 起源を分ける集合 o_1, o_2

軌道の集合であって、その行先がある状態に属し、かつその起源がいずれの状態にも属さない軌道の集合

反応性境界の種を一次のサドル点において摂動論を用いて抽出した不安定周期軌道（法双曲不変多様体）とすると反応性境界は従来の定義となる。

【研究結果】再定義した反応性境界の定義に従って、従来では扱うことの出来なかった、 H_5^+ プロトン移動反応（2つの2次のサドルと2つの一次のサドルを介した反応）の Toy Model 系における反応性境界を抽出し、解析した。反応性境界の定義を満たすように抽出した状態と“遷移状態”（中間領域）を図2に示す。プロトン移動反応における2つの赤色の領域が状態で、示しているのは各平衡点における分子の構造である。この系はプロトンが右側の場合と左側の場合で対称であるため、N. de Leon らがした様に図2の2（1次のサドル点）と4（2次のサドル点）を含む不変集合に僅かな摂動を掛けることで反応性境界を抽出した。十万点の初期条件を用いて抽出した反応性境界の検証結果や得られたモデル系のもつ非一様な反応性等の技術的な詳細については講演中に述べる。

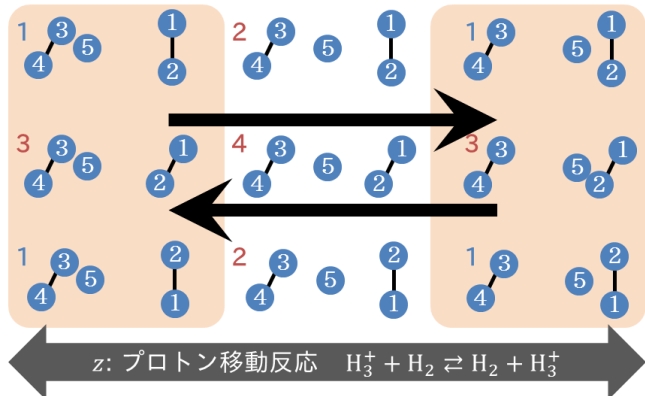


図 2 H_5^+ プロトン移動反応における反応性境界が分けた状態と平衡点でのその構造（1, 3）

【参考文献】

- [1] F. T. Wall et al, *J. Chem. Phys.* **29**, 255 (1958); **35**, 1284 (1961); **39**, 3112 (1963) J. S. Wright et al. *Chem. Phys. Lett.* **30**, 200 (1975); **46**, 56 (1977), *J. Chem. Phys.* **64**, 970 (1976); **66**, 104 (1977); **67**, 5883 (1977); **69**, 720 (1978).
- [2] P. Pechukas et al, in *Dynamics of Molecular Collisions Part B* pp. 269-322; *J. Chem. Phys.* **67**, 5976 (1977); **69**, 1218 (1978); **71**, 2062 (1979); **70**, 325 (1979); **72**, 1669 (1980); *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32**, 159-177 (1981) E. Pollak et al., *J. Chem. Phys.* **73**, 4373 (1980); **72**, 2990 (1980); **73**, 4365 (1980); **74**, 5586 (1981); *Chem. Phys. Lett.* **80**, 45-50 (1981); *Chem. Phys.* **61**, 305-316 (1981).
- [3] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 79-152 (2003).; S. Wiggins et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5478-5481 (2001).; S. Kawai et al., *Adv. Chem. Phys.* **145** 123-169 (2011).
- [4] G. Haller et al., *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* **15**, 48-59 (2010).; P. Collins, G. S. Ezra, and S. Wiggins, *J. Chem. Phys.* **134**, 244105 (2011).; G. Haller et al., *Nonlinearity* **24**, 527-561 (2011).; G. S. Ezra and S. Wiggins, *J. Phys. A: Math. Theor.* **42**, 205101 (2009).