

非断熱遷移によって引き起こされる励起状態上での ディープトンネリングおよび摩擦

(東大院総合) ○山本憲太郎, 高塚和夫

Deep Tunneling and Friction on the Transition States Induced by Nonadiabatic Interactions

(University of Tokyo) ○Kentaro Yamamoto, Kazuo Takatsuka

【序】

単純な化学反応であっても、断熱ポテンシャル面上の障壁の高さを考慮しただけでは、その反応性を理解できないものが数多く存在する。量子トンネル効果や反応共鳴、溶媒効果などが関係する反応は、その例である。ただし、これらは基本的に、動的な励起状態とのカップリングが考慮されない現象である。しかし、化学反応の遷移状態付近には、一般に励起状態の底が位置するので、このようなカップリングが無視できない場合は少なくないはずである。本研究では、化学反応のモデルポテンシャル上の非断

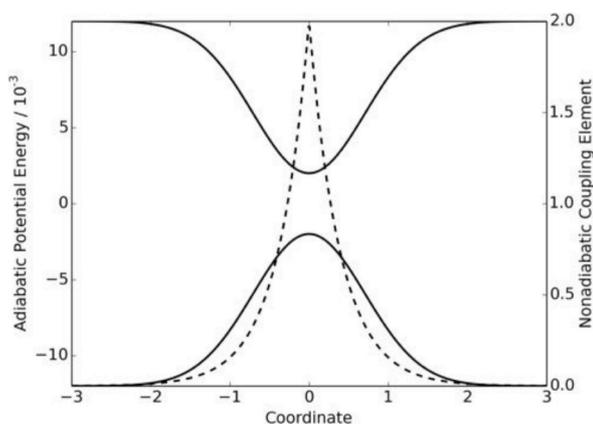


図 1. 座標に対する断熱ポテンシャルエネルギー曲線 (実線) および非断熱相互作用(破線)。

熱動力学を、“path branching representation”と呼ばれる方法を用いて解析した。その中で得られた、上述の現象と独立した機構を持つ、励起状態上のトンネリングおよび摩擦の効果について示す。この機構は、単一面上の機構とカップルしうるし、また、違った反応性につながる可能性もある。

【理論と方法論】

path branching representation は、原子核の軌跡を反応経路として、電子波束がその上を時間発展する量子古典混合理論である¹。この理論では、経路は行列で表される力により時間発展する。よって、経路に複数の力が働くことになり、微小時間毎に分岐する。経路は位相空間内を連続的に分岐しながら時間発展し、しかもそれが受けてきた力の履歴を特定できる。よって、物理的描像が明確である。

技術的には、厳密解は無限個の経路を含むため計算できない。そこで、物理的な明確さが失われないうように近似をして、計算を行う。具体的には、ある一定時間内では分岐した経路はそれほど離れないと期待されるので、それらを平均することにより、経路の増加を抑える。そして、これとは別にダ

ミの経路をいくつか計算しておき、これらを目安に平均が有効な範囲を決める。

【系と初期条件】

図 1 に示すような、1 次元 2 状態モデルでの動力学を考える。質量はプロトンと同じとし、障壁から離れた場所からそれに向かう反応経路を考える。初期のエネルギーは、障壁の高さと同程度とする。

【結果と考察】

励起状態に由来する力で経路が分岐する反応の解析から、次の 2 種類の機構を見出した。まず、エネルギーが障壁より低い場合に予測されるのは、励起状態由来の力にアシストされたトンネリングである。鞍点付近で分岐して、障壁を越える経路が生じるからである (図 2(a))。また、エネルギーが高い場合に予測されるのは、摩擦的な効果である。鞍点付近でトラップされた経路のうちのいくつかは折り返し、反応確率を下げるのに寄与するからである (図 2(b))。

ここで提案したのは、励起状態が本質的な役割を果たす、新たな機構である。単一ポテンシャル面での機構、例えば多次元鞍点付近において、軌道の滞在時間が延びる機構²とは、物理的に独立なものである。

【参考文献】

1. K. Takatsuka and T. Yonehara, Adv. Chem. Phys. **144**, 93 (2010)
2. T. Yanao and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **120**, 8924 (2004)

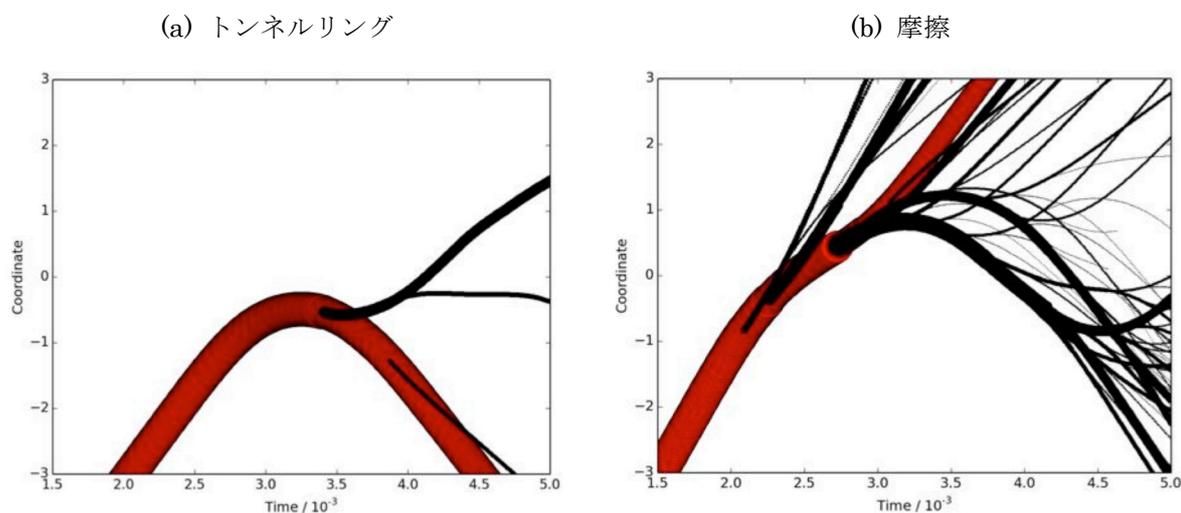


図 2. 全エネルギー E がそれぞれ障壁の高さの (a) 0.8 倍、(b) 1.45 倍の場合の、経路の分岐の様子。縦軸は座標で、横軸は時間である。線の太さは、ポピュレーションの平方根に比例する。赤線は、基底状態に由来する力のみを受けた経路である。