

【序】 化学反応に対する熱反応速度 $k(T)$ の計算は理論化学の最も基本的な問題の一つである。

Born・Oppenheimer 近似の下でこれを行うには原子核の量子論的な運動方程式を解く必要があるが、これはごく小さな反応系や調和振動子熱浴などのモデル系を除けば厳密に解くことが出来ない。そのため、これまでに様々な近似的な計算法が考案され、状況に応じて適用されている。その最も基本的なものは古典トラジェクトリーを用いた計算で、温度がある程度高い場合にはかなり厳密な値に近い結果を出すことが出来る。一方温度が低い場合には、反応物と生成物を分ける **dividing surface** をトラジェクトリーがただ一度しか通過しなくなるので、いわゆる遷移状態理論がよく成り立つようになる。ただし、温度がさらに低くなると今度はトンネリング効果が大きくなるので、与えられたポテンシャルの下で量子論的に正確な反応速度を得るためにはトンネル効果を考慮するのが大切になってくる。このような事情から「量子力学版の遷移状態理論」がこれまで多くの人によって考えられ、比較・検証されている（ただし古典力学と異なり唯一な形には定義できない）。その最も初期のものは、一次元のトンネリング経路を適当に与えて、それに対するトンネリング補正を元の多次元の問題に取り入れるやり方である。この方法のメリットは計算が簡単なことだが、トンネリング経路をどう選ぶかについてかなり任意性が残ってしまう。一方、より系統的なアプローチとしては、遷移状態付近のインスタントン軌道（上下をひっくり返したポテンシャル面上での周期的なトラジェクトリー）を用いて反応速度を評価する方法がある。この方法は次のようにして半古典の枠内で系統的に導くことが出来る。つまり厳密な反応速度のトレース公式で、（1）ボルツマン演算子を半古典的なもので置き換え、（2）時間発展演算子に短時間近似をいれ（遷移状態理論の仮定）、（3）トレースを停留位相近似で評価すると得られる。この方法ではトンネリング軌道は作用積分の停留条件から自動的に決定されるので、先に見たようなトンネリング軌道の選択に関する任意性がない。また得られた反応速度の表式は一次元の **WKB** 公式を自然に多次元に拡張したような形になっている。このように半古典インスタントンの方法は魅力的な性質が沢山あり、化学や凝縮系物理で幅広く使われているが、残念なことに（熱反応速度の計算について言えば）最もシンプルな反応モデル（**collinear H + H₂**）でもその精度は半定量的なものであった。そのため、これをより定量的な近似法にするために、最近 **Miller** らによって上の半古典インスタントン法を量子力学の枠組みで焼き直す新しい方法が考案された [1]。本発表ではその方法を現実の反応系に応用するための具体的な計算法を考察する。

【量子インスタントン近似】 上で述べた新しい方法（量子インスタントン近似）と半古典インスタントンの最も大きな違いは、反応速度のトレース公式でボルツマン演算子を厳密に扱う点である。というのは、ボルツマン演算子の計算は現在では虚時間経路積分とモンテカルロ法によって比較的容易に行えるからである。（より詳しく言うと、半古典インスタントン法のようにボルツマン演算子を半古典バージョンに置き換えて周期的なトラジェクトリーの探索問題に切り替えてみても、計算の難しさは経路積分をやるのと大差なくなったので、それならばボルツマン演算子やトレースを厳密に評価したままでインスタントンのアイデアを組み込んでみてはどうか、という

こと。) 導出の大雑把な流れは以下の通りである[1] : (1) 反応速度を累積反応確率 $N(E)$ のボルツマン平均の形にかき、(2) $N(E)$ のトレース公式に含まれるスペクトル密度演算子 $\delta(E-H)$ を逆ラプラス積分によってボルツマン演算子で表し、かつそこに含まれる温度積分を最急降下法で計算、(3) その結果を(1)のボルツマン平均に代入してエネルギーに関する積分を再び最急降下法で評価する。つまり反応速度の式に現れる温度積分やエネルギー積分を最急降下法で近似的に評価する、という点が半古典インスタントンの導出と似ている所であり、一方後者と違う点はそれ以外の近似(ボルツマン演算子やトレースに対するもの)を入れていない事である。よって、量子インスタントン近似は半古典版よりもより正確な反応速度を出すだろうと期待出来る。ちなみにこうして得られる公式は、実は次のようなもっと簡単な方法で導くことが出来る[1,2] :

(1) フラックス-フラックス相関関数に短時間近似を施し、(2) その相関関数の減衰時間を「デルタ-デルタ相関関数」の減衰時間で近似的に置き換える。(後者は前者でフラックス演算子をデルタ関数で置き換えたものを指す。)

【虚時間経路積分による評価】本研究では、上のようにして得られた量子インスタントン近似の枠内での反応速度をどのようにして実際の化学反応に適用するかについて考えた[2]。(以下、そのような速度定数を k_{QI} と略記)。 k_{QI} はフラックス-フラックス相関関数 $C_{ff}(t)$ とデルタ-デルタ相関関数 $C_{dd}(t)$ の時刻0での性質のみを含んだ形になっている。具体的には $C_{ff}(0)$, $C_{dd}(0)$, および $C_{dd}''(0)$ の時刻0での2階微分 $C_{dd}''(0)$ である。そこでまずこれらの経路積分表示を考えた。ここで、 $C_{dd}(0)$ は曖昧さなく導けるが、 $C_{ff}(0)$ と $C_{dd}''(0)$ はいくらか注意が必要になる。まず $C_{ff}(0)$ はボルツマン演算子の間にフラックス演算子(運動量演算子とデルタ関数の積)を含んでいるが、そこではポテンシャルの微分が経路積分に現れないように工夫した。この計算は本質的には速度-速度相関関数の経路積分と同じである。また運動量演算子は有限差分を用いずに評価した(有限差分は system-bath Hamiltonian のような特殊な例でないと適用できないため)。一方 $C_{dd}''(0)$ の計算では、まずもとの $C_{dd}(t)$ で実時間 t を虚時間 $-i * \hbar * \lambda$ に置き換え、虚時間軸に沿う2階微分を $\lambda = 0$ の点で評価することで求めた。すると $C_{dd}''(0)$ は温度に関する2階微分を含む式になり、大雑把には比熱の経路積分のような格好になった。こうして得られた $C_{dd}(0)$, $C_{ff}(0)$, $C_{dd}''(0)$ の表式は一般的な直交座標と任意の(非線形の)反応座標に対して使うことが出来る。次に、現実の化学反応の速度を得るにはこれらの量を遷移状態付近で求めないといけないので、それを行うための便利な方法として、2次元のフリーエネルギー曲面を定義しそれを適応型アンブレラサンプリングで求める方法を考えた。これによって、量子インスタントン近似で要求されている2つの *dividing surface* をかなり直接的に決定出来るようになった。以上が方法の概要であるが、重要な事は、上で提案された量子インスタントン近似の反応速度は経路積分モンテカルロ(または経路積分分子動力学法)と2次元フリーエネルギーの計算テクニックを組み合わさればかなり直接的に求める事が出来る、という点である。発表ではこの方法を気相中 $D+H_2$ 反応 [2] と CH_4+H 反応 [3] に適用した結果を合わせて報告する。

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

[2] T. Yamamoto and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* (submitted).

[3] Y. Zhao, T. Yamamoto, and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* (submitted).