

量子カオスと化学反応

宮脇 淳、山内 薫、土屋 莊次

東京大学教養学部基礎科学科第一

東京都目黒区駒場3-8-1(〒153)

【序】

比較的小さい多原子分子の高振動起状態は、「古典力学系におけるカオスが量子力学系においてどの様に反映されるのか」という、いわゆる「量子カオス」の問題を探求する上で重要な役割を果たしている [1]。多原子分子の振動準位構造は低エネルギー領域において規則的であり、準位の一つ一つに振動量子数の組を帰属することができる。しかしながら、古典力学における振動運動がカオスとなる様な高エネルギー領域では、振動モード間の非調和結合のために準位構造は不規則で複雑なものとなり、個々の固有状態に対して振動量子数の組を帰属できない。このような帰属不能な状況は、非調和結合が与えられたエネルギーを振動モード間に分配するために生じる。例えばアセチレン分子の高励起状態に見いだされた振動準位の階層構造 [2, 3] は、励起直後のごく短い時間において、ある振動モードに局在していた振動エネルギーが、時間の経過とともに振動モード間の結合を通じて他の振動モードに分配される事を示している。したがって、量子カオス状態は、分子内振動エネルギー再分配 (Intramolecular Vibrational-energy Redistribution; IVR) と密接に関連すると考えられる。

一方、振動エネルギーがさらに高くなり解離エネルギーを越えると、解離反応が起こる。反応の反応速度や生成物の状態 (振動、回転など) 分布を理論的に予測する統計的反応理論では、分子に与えられたエネルギーが、反応を開始するより前に分子内振動モードに統計的に分配されること、すなわち完全なIVRを前提としている。すなわち、もしIVRが完全におこなわれるならば反応は統計的に起こるのであろう。逆にIVRが不完全ならば振動モードに特異的な反応が起こる可能性がある。よって、反応分子の初期状態を選択した解離反応を調べる事により、IVR、ひいては量子カオスと解離反応との関係を明らかにできると考えられる。

二酸化窒素 (NO_2) は、解離のしきいエネルギー近傍において、振動励起準位構造と光解離反応の両方を調べる事が可能な分子である。したがって、解離のすぐ下のエネルギー領域に

おける振動準位構造から得られる振動状態間の相関とIVRについての情報を、初期状態を選別した光解離反応の結果と比較検討することにより、量子カオスと化学反応との関係を明らかにすることができると思われる。ここでは、NO₂についての我々の最近の研究の結果 [4、5] を紹介する。

【解離限界以下でのNO₂の振電準位構造】

NO₂のポテンシャルの概略を図1に示す。NO₂は可視～紫外領域の光を吸収して、電子基底状態²A₁から電子励起状態²B₂に励起される。NOとOへの解離限界(25130cm⁻¹)より下ではNO₂は蛍光を発して基底状態に戻る。励起光源としてレーザー光を用い、波長(すなわちエネルギー)を掃引すれば、遷移が起こったときに蛍光が生じ、NO₂の²B₂状態の振動準位構造が観測される。この様にして得られるスペクトルをレーザー誘起蛍光(Laser Induced Fluorescence; LIF)スペクトルという。

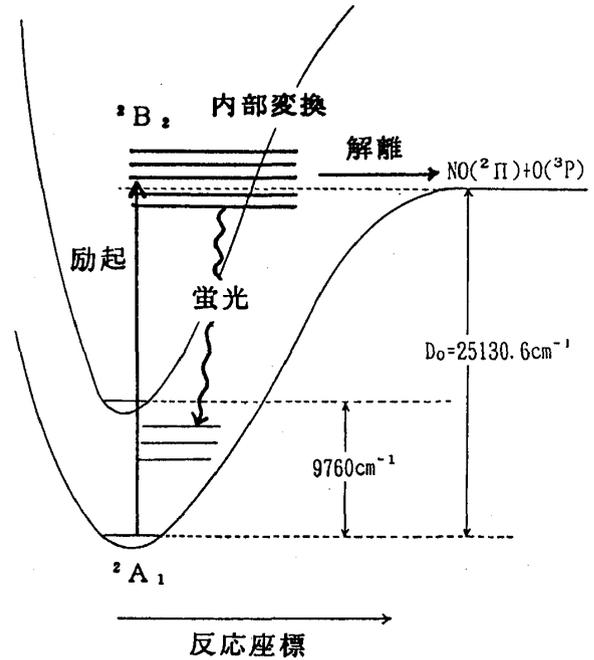


図1: NO₂のポテンシャル概略図

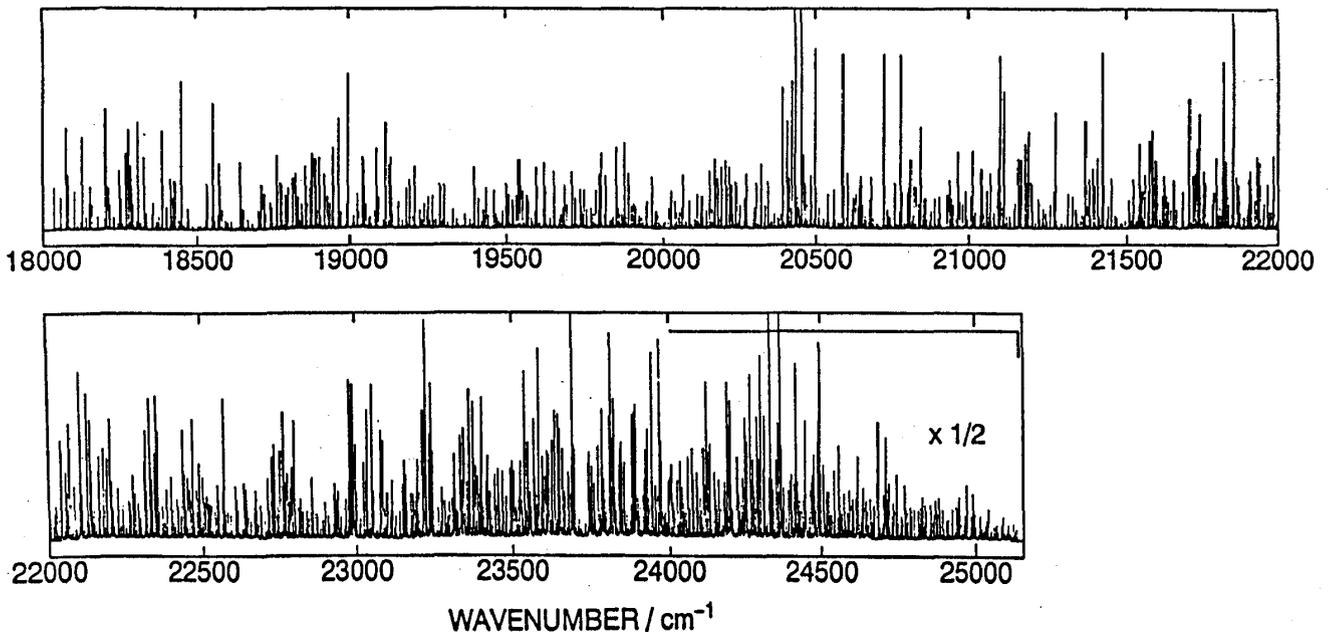


図2: エネルギー領域 18032-25135 cm⁻¹ でのLIFスペクトル

広いエネルギー領域 ($18032\text{--}25135\text{cm}^{-1}$) にわたって測定した L I F スペクトルを図 2 に示す。スペクトルは非常に多くの遷移からなっており、低エネルギー領域においてさえ、その位置および強度は規則性を示さないように思われる。しかしながら、大局的にながめてみると約 700cm^{-1} の間隔を持つ周期があることがわかる。さらにその大きい周期構造の中には、いくつかのピークが密集した茂み (クランプ) がある。これらのクランプはさらにいくつかの小さいクランプを内包している。このような階層的入れ子構造は、アセチレン分子の振動準位構造に見いだされている [2, 3]。アセチレンの高振動励起状態では、フランク・コンドンの明るいフィーチャー状態が、大きさの異なる複数の非調和共鳴によって暗い振動モードと結合し、階層的準位構造を構成する。NO₂ の場合、²A₁ 状態と ²B₂ 状態では角度 $\angle\text{O-N-O}$ が大きく異なる (²A₁ 状態では 134° 、²B₂ 状態では 102°) ため、変角振動モードがフランク・コンドンの明るい振動モードと考えられる。理論計算による ²B₂ 状態の変角振動数の予想値 (740cm^{-1}) から、約 700cm^{-1} の間隔の周期構造は ²B₂ 状態の変角振動モード (ν_2) のプログレッションを表すフィーチャー状態であると考えられる。 $2\nu_2$ が ν_1 (対称伸縮振動) とほぼ等しく、さらに $2\nu_1$ が $2\nu_3$ (反対称伸縮振動) と近いため、2:1 フェルミ、および 2:2 ダーリング・デニソン型の非調和共鳴が起こることが予想される。その結果、フランク・コンドンの暗い伸縮振動モード (ν_1 および ν_3) も観測されることになる。したがって、このフィーチャー状態の下層構造として見いだされるクランプは、²B₂ 状態の振動準位に対応していると考えられる。

図 3 に解離限界付近の高分解能 L I F スペクトルを示す。半値全幅 5cm^{-1} のガウス関数でコンボリューションしたスペクトルには 3 つのピークが認められ、ピークの平均間隔は ²B₂ 状態の振動準位の予測値と一致する。したがって、3 つのピークは ²B₂ 状態の振動準位に対応すると考えられる。しかしながら、これらのピークはさらに多くの準位に分裂している。これは ²B₂ 状態の振動準位が振電相互作用のために多数の ²A₁ 状態の高振動励起準位と結合しているためであると考えられる。以上のことから、フランク・コンドンの明るい ²B₂ 状態の振動準位は少なくとも 2 段階の相互作用のためにフィーチャー状態を形成していることがわかる。すなわち ²B₂ 状態内での振動準位間の非調和結合が起こり、さらに ²A₁ 状態の振動準位との振電相互作用が起こるため、フィーチャー状態は多数の固有状態に分裂するのである。

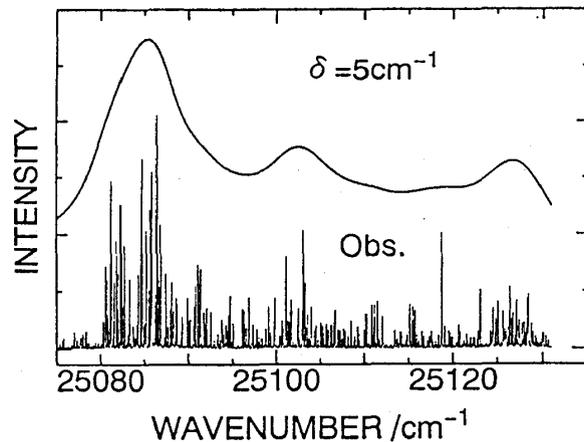


図 3 : 解離限界付近の高分解能 L I F スペクトルとそのコンボリューション

【統計解析】

上に述べたように、スペクトルに見られる階層構造は、量子準位間の段階的結合によるものであり、 2B_2 状態の明るい準位のキャラクターは多くの固有状態に分け与えられていると理解される。したがって、スペクトルに検出された無数のピークのの一つ一つに、 2B_2 および 2A_1 状態の振動量子数を帰属することは不可能である。しかし、この無数の固有状態のエネルギー準位構造を統計的に扱うことによって準位間の相関を評価することができる〔6〕。ここでは解離限界付近での高分解能L I Fスペクトル（固有状態が観測されている）に対して、統計解析を試みる。

準位間の相関が最も大きいガウス型直交アンサンブル（GOE）の場合、隣合うエネルギー固有値の間隔の度数分布（最近接準位間隔分布）はウィグナー分布となる。逆に相関が全く無い場合にはポアソン分布となる。図4に実測の準位構造から得られた最近接準位間隔分布を、ウィグナー分布（実線）、ポアソン分布（破線）とともに示す。実測の分布はウィグナー分布に近く、準位間に強い相関があることを示している。

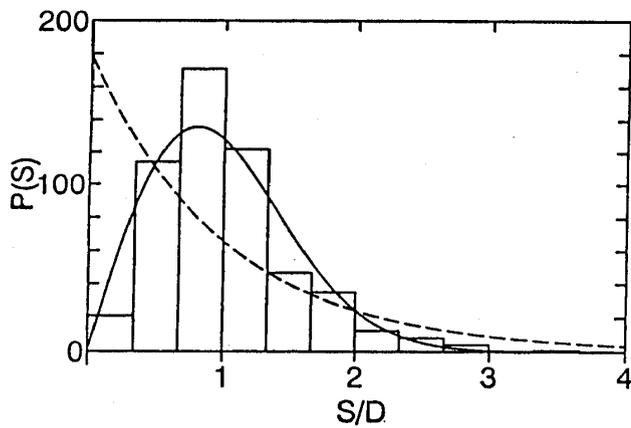


図4：最近接準位間隔分布

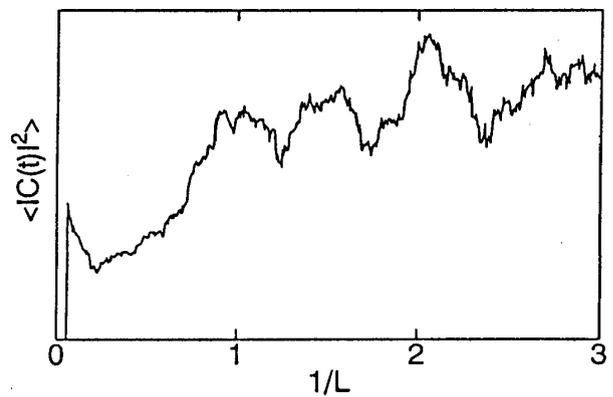


図5：フーリエ変換

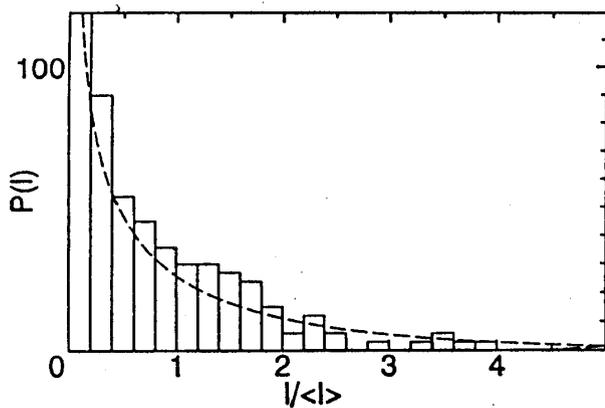


図6：スペクトル強度分布

隣接する準位間の相関だけでなく遠距離の準位間の相関を評価する統計手法のひとつにフーリエ変換法がある [7]。強度の等しい線スペクトルの最近接準位間隔がポアソン分布を持つとき、そのフーリエ変換は時間 $t (> 0)$ において一定となるが、準位間の相関が G O E で表される場合、 $t=0$ から相関時間までの間に相関を表す穴が空く。図 5 にフーリエ変換の結果を示す。明らかな相関の穴が存在しており、その回復時間は平均準位間隔の逆数である相関時間にほぼ等しい。このことは遠く離れた準位間にも強い相関が存在することを示している。

このような相関は準位構造だけでなくスペクトルの強度分布にも現れる [6]。すなわち、遷移の終状態である各固有状態が G O E 型の相関を持つ場合、初期状態を 2A_1 状態の振動基底状態とするフランク・コンドン因子（波動関数の重なり積分の二乗）は自由度 1 の χ 二乗分布になるはずである。図 6 に実測のスペクトルの強度分布を示す。実測の分布は実線で示された自由度 1 の χ 二乗分布に近いものになっている。

以上のように、解離限界のすぐ下のエネルギー領域での統計解析の結果は、いずれも固有状態間に強い相関があることを示している。これまで G O E 型の強い相関を持つことがいわゆる量子カオスの判断基準とされてきたことを考えると、 NO_2 はこのエネルギー領域で量子カオス状態にあるということが出来る。一方、準位間に強い相関があるということは、準位間の強い結合を通じて、与えられたエネルギーが十分速く分子内振動自由度に行き渡っていることを示唆している。したがって、完全な I V R は振動量子カオスを意味すると考えられる。

【解離反応と量子カオス】

解離限界のすぐ上での固有状態の相関は解離限界のすぐ下でもおなじであると考えられる。したがって、統計的反応理論の前提である分子内振動自由度へのエネルギーの統計分配の仮定が満たされていると考えられる。よって NO_2 の解離反応は統計的反応理論で予測される通りに起こると期待される。解離限界より上では NO_2 は直ちに解離し蛍光を発しなくなるため、L I F スペクトルにより準位構造を観測することはできない。しかし、解離により生成する NO または O 原子を検出しながら、励起レーザー光のエネルギーを掃引することによって、 NO_2 の準位構造を知る事ができる。この様にして得られる励起スペクトルを光解離フラグメント励起 (Photofragment Excitation; P H O F E X) スペクトルと呼ぶ。

図 7 に解離限界付近の L I F スペクトルおよび、 NO をモニターした P H O F E X スペクトルを示す。励起エネルギーが解離限界を越えると L I F スペクトルが観測されなくなり、代わりに NO の生成が始まることがはっきりと示されている。両者の準位構造は基本的に同じであり、 NO_2 の準位構造に対応している。しかしながら、P H O F E X スペクトルのピーク幅は L I F スペクトルのそれよりも広い。これは、解離による均一拡がりのためである。また、ピークの重なりにより、一見、準位密度が小さいようにも見える。

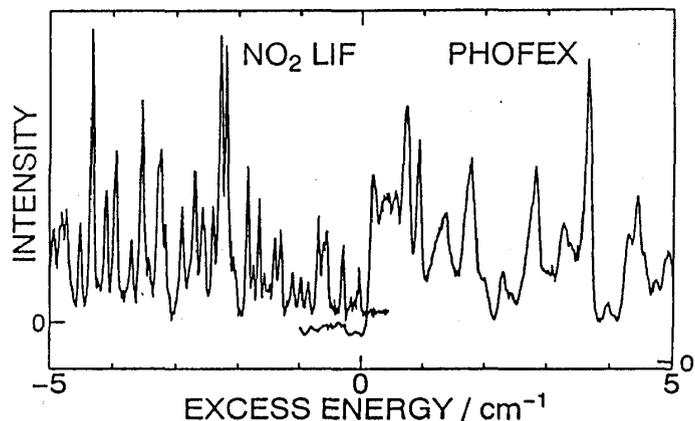


図7：解離限界付近のLIFとPHOFEXスペクトル

図8にNOの $J=0.5$ と 1.5 (J はNOの回転角運動量子数)をモニターしたPHOFEXスペクトルを示す。 $J=0.5$ と $J=1.5$ の生成しきい値のエネルギー差は、孤立したNOの $J=0.5$ と 1.5 の回転エネルギーの差に一致しており、この解離反応のポテンシャルには反応障壁がないことを示している。また、NOの $J=1.5$ のチャンネルが開くと $J=1.5$ と 0.5 の両スペクトルともにピーク幅が広がることから反応速度が大きくなっていることがわかる。このことは統計的反応理論により説明することができる。統計的反応理論では、反応速度定数 k は次式のように表される。

$$k = W / h \rho$$

ここで W は遷移状態における状態数、 ρ は反応系の状態密度、 h はプランク定数である。NO₂の場合、反応障壁がないことから、遷移状態がその中でNOが自由回転しているような「ルースな錯合体」であることが予想され、状態数 W は生成可能なNOのチャンネル数に置き換える事ができる。このことは、NOの新しいチャンネルが開くたびに、 W に比例して反応速度が大きくなることを意味し、観測結果と一致する。このように反応速度が統計的反応理論に従うことは、その仮定であるIVRが完全に起こっていることを示しており、解離限界以下の準位構造の統計解析から予測された結果と一致する。

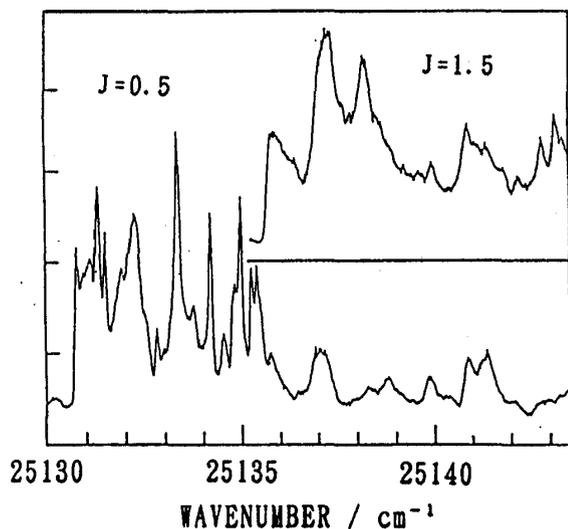


図8：NOの回転準位 $J=0.5$ と 1.5 をモニターしたPHOFEXスペクトル

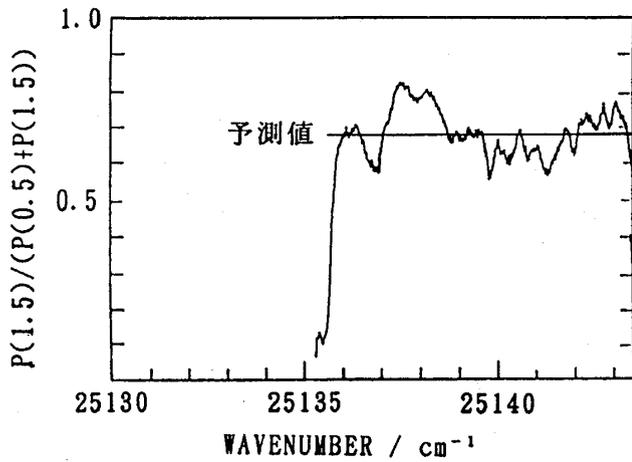


図 9 : NO の回転準位 J=0.5 と 1.5 の生成分布比

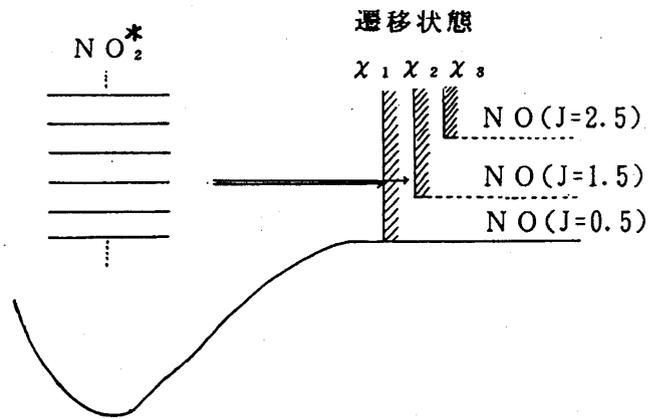


図 10 : 解離反応の量子的揺らぎ

一方、生成された NO の状態分布 $P(J)$ は、励起エネルギーに対してどのように依存するであろうか。図 9 に $J=0.5$ と 1.5 の生成分布比を示す。統計的反応理論による予測値は $P(1.5)/(P(0.5)+P(1.5))=0.667$ である。実測値は統計的反応理論による予測値のまわりを揺らいでいるが、その平均は予測値と一致している。図 10 に示す様に、遷移状態のある量子状態を経て反応が進む確率は NO_2 の固有状態の波動関数とその遷移状態の波動関数とのフランク・コンドン因子に比例すると考えられる。したがって NO_2 の固有状態の波動関数が遷移状態の波動関数をランダムに含むならば、反応確率もランダムなものになり、平均値のまわりを揺らぐであろう。すなわち、観測された揺らぎは、準位間の混ざり合いが完全に起こっているために生じた量子的揺らぎであると考えることができる。

このような量子的揺らぎが観測されたのは NO_2 の固有状態を選択的に励起したためである。多くの多原子分子では振動準位密度が非常に高く、単一の固有状態への選択励起は困難である。また、比較的準位密度の小さい場合でも、平均準位間隔に比べて解離による拡がり幅のほうが大きくなると、単一の固有状態を選択して励起する事は不可能となる。このような場合には、観測される反応速度や生成物分布における量子的揺らぎは平均化され、統計的反応理論の予測値と完全に一致するようになるであろう。したがって、これまで多くの化学反応で統計的反応理論が成功を収めてきた理由は、いくつもの固有状態を同時に励起したためであると考えられる。

【結語】

解離限界のすぐ下の振動準位構造に対する統計解析の結果は、準位間の強い相関を示した。この相関は振動準位間の強い結合により生じたものであり、結合を通じた I V R が完全に起こっている事、すなわち量子カオス状態にある事を示唆している。解離限界のすぐ上での解離反

応は、統計的反應理論による予測とよく一致する。このことは、解離限界以下で予測された I V R が解離限界のすぐ上でも完全であること、すなわち統計的反應理論の前提の正当性を示している。観測された統計的反應理論からの揺らぎは、NO₂の量子準位が十分に混ざり合っている事を示しており、やはり完全な I V R の存在を示している。すなわち、NO₂の高振動励起状態では、量子カオス状態が実現されており、その結果解離反應が統計的に起こることが明らかにされた。

NO₂と同様な完全な I V R による量子揺らぎは、ホルムアルデヒドの光解離においても報告されている [8]。一方で、不完全な I V R の結果起こる振動モード特異性がフッ化ホルミルの光解離で報告されている [9]。より多くの多原子分子において、その I V R と化學反應の關係を明らかにする事によって、量子カオスに関する理解が深まるものと期待される。

【文献】

- [1] K. Yamanouchi, S. Takeuchi and S. Tsuchiya, Prog. Theoret. Phys. Suppl. 98, 420 (1989)
- [2] K. Yamanouchi, N. Ikeda, S. Tsuchiya, D. M. Jonas, J. K. Lundberg, G. W. Adamson and R. W. Field, J. Chem. Phys. 95, 6330 (1991).
- [3] 山内 薫、物性研究、58, 51 (1992).
- [4] J. Miyawaki, K. Yamanouchi and S. Tsuchiya, J. Chem. Phys. 投稿中.
- [5] J. Miyawaki, K. Yamanouchi and S. Tsuchiya, J. Chem. Phys. 投稿予定.
- [6] T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey and S. S. M. Wong, Rev. Mod. Phys. 53, 385 (1981).
- [7] L. Leviandier, M. Lombardi, R. Jost and J. P. Pique, Phys. Rev. Lett. 56, 2449 (1986); J. P. Pique, Y. Chen, R. W. Field, and J. L. Kinsey, Phys. Rev. Lett. 58, 475 (1987).
- [8] W. F. Polik, D. R. Guyer and C. B. Moore, J. Chem. Phys. 92, 3453 (1990); W. F. Polik, D. R. Guyer, W. H. Miller, and C. B. Moore, J. Chem. Phys. 92, 3471 (1990); W. H. Miller, R. Hernandez, C. B. Moore and W. F. Polik, J. Chem. Phys. 93, 5657 (1990).
- [9] Y. S. Choi and C. B. Moore, J. Chem. Phys. 97, 1010 (1992).