

化学反応の統計理論とカオス

分子研 染田清彦

(1994 年 9 月 7 日受理)

§ 1 はじめに

化学反応のダイナミックスを古典力学あるいは量子力学の原理にしたがって取扱うには力学系としての非線型性と正面から闘わなければならない。ダイナミックスが複雑さを極めるのであれば、それがカオス的になっていることを前提として、そのランダム性を利用して運動方程式を解かずに反応速度を求めることができるだろう——この戦略を採るのが化学反応の統計理論である。化学反応の統計理論とは遷移状態理論、RRKM理論、位相空間理論などの理論の総称であるが、これらの理論はなんらかの形で「等重率の仮定」——遷移状態や終状態で全ての量子状態（あるいは位相空間の代表点）が同じ確率で実現するという仮定——に基づいている。「等重率の仮定」は当然ながらダイナミックスがカオス的になっているときに成り立つだろう。しかし「状態から状態への化学」の進展とともに、事態はそんなに単純ではない——あるいは「複雑さが足りない」——ことが明らかになった。「分子運動がカオス→等重率」というやり方は性急すぎたようである。しかし統計理論の基本戦略が的外れということではないだろう。化学反応の統計理論は、精緻を極めてきた実験、非線型力学理論、そして量子カオスの研究成果を利用してその戦術を練り直す局面を迎えている。本稿では、非線型力学系のカオスとの関連性を強く意識しながら、統計理論の成立根拠にまつわる従来の研究を総括し、最近の新しい流れを紹介する。まずこの分野の「常識」に属すること、そして統計理論の今日までの流れを§ 2で簡単にまとめておく。

§ 2 統計理論の今日までの流れ

化学反応ダイナミックスの理論は H.Eyring の遷移状態理論[1,2] (transition state theory、略して TST) に始まったといってよいであろう。遷移状態理論によれば反応速度定数は温度 T の関数として

$$k_{\text{TST}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp[-E^*/k_B T] \quad (1)$$

と書かれる。ただし E^* はポテンシャル障壁の高さであり、 Q は反応始状態の分配関数、 Q^* は遷移状態にある分子の反応座標以外の自由度に関する分配関数である。

R.A.Marcus は遷移状態理論を分子解離に應用して、全エネルギー E を指定したミク

□カノニカルな解離速度定数の表式

$$k_{\text{RRKM}}(E) = \frac{1}{h} \frac{K(E)}{\rho(E)} \quad (2)$$

を導いた[3]。 $\rho(E)$ は励起分子の状態密度、 $K(E)$ は遷移状態での解離座標を除く内部自由度に関する累積状態数（早く言えば遷移状態での関チャンネル数）である。この理論は Rice-Ramsperger-Kassel の理論の拡張版になっているので Marcus の名を加えて RRKM 理論と呼ばれる。遷移状態理論・RRKM 理論の総説は文献[4-6]を参照されたい。

遷移状態理論とRRKM 理論は、その時代の「状態選択的ではない」実験で検証された。しかし当時は遷移状態の累積状態数や励起分子の状態密度を実験的に測定することはできなかった。理論的にもこれらの量の正確な予言はできなかった。つまり、遷移状態理論とRRKM 理論の厳密な意味での検証は不可能な状況であった。遷移状態の累積状態数の評価には正確な量子化学計算が、励起分子の状態密度の観測にはレーザー分光学の技術の進歩が必要であった。

1970年頃からレーザー分光学の進歩とともに「状態から状態への化学」の時代となった[7,8]。状態選択された分子の反応速度あるいは反応生成物の終状態分布に関心が集まった。終状態分布を求めるための統計理論が「位相空間理論」である[9,10]。これは、終状態ではエネルギー保存を（ときには全角運動量保存も[8,11-14]）満たす全ての量子状態が等確率で実現するという前提で、注目する反応生成物フラグメントの内部状態分布を求める方法である。位相空間の体積から状態数を数え、終状態分布を導くのでこの名前と呼ばれる。また、位相空間理論で導かれる「統計的」分布からのずれを解析する方法として、サブライザル解析が提案された[15,16]。これは情報理論の最大エントロピー原理に基づく理論である。

「状態から状態への化学」は統計理論が適用できない場合が数多くあることを発見し、それがその存在意義の重要な因子であった。理論もこれに呼応して——もちろん計算機の能力の向上にも助けられて——「統計」的センスではなく「力学」にもとづく計算がされるようになった。実際、定常散乱理論あるいは波束の時間発展による計算は状態選択的な過程では不可欠である。この方向の究極の成果の一例を挙げれば、 H_2O 分子の光解離について始状態と終状態の全ての量子数を指定したいわゆる完全実験とそれに対応する理論計算がなされ両者は一致した[17,18]。「状態から状態への化学」の「決定論的」世界を体験すると等重率の仮定などというものはとても非現実的

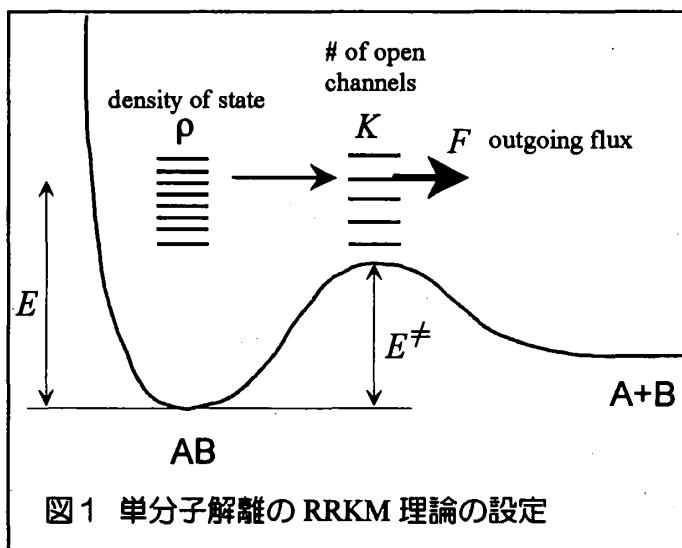
なものに思えてくる。例えば 10 個の開チャンネルが存在するときそこへの遷移確率がどれも正確に 0.1 になるなどということはとてもありえないだろう。統計理論、特に RRKM 理論は、もし成り立つにしても自由度の大きい分子、状態密度の高いエネルギー領域——つまり「状態から状態への化学」の不得手とするケース——で成立するのだと認識されるようになった。

非線型力学のセンスで化学反応や分子解離のダイナミクスを調べる研究も行われた[19-22]。ポアンカレ断面を化学反応系あるいは準束縛系に適用して位相空間の構造が調べられた。束縛系の weak chaos によく似た構造が見出されたが、遷移状態理論や RRKM 理論が破綻していることが見事に示された。

近年、統計理論の拡張あるいは新解釈とでもいうべき流れが始まった。遷移確率、スペクトル強度、あるいは解離速度の統計分布を解析するという視点である[23-28]。すなわち、上記の観測量を多数の量子状態について観測してそのヒストグラムを解析しようというのである。これは原子核反応の Porter-Thomas 流[29]の解析を分子に適用したものである。もちろん乱数行列理論の影響もある。この新しい視点によれば、

「等重率」は量子状態の実現確率のアンサンブルの期待値であって、実際には実現確率はそのまわりでゆらぎを持つ。この流れは量子力学の視点で統計理論をその基本戦略にしたがって復活させる有効な戦術の一つになりうるだろう。

次節では遷移状態理論および RRKM 理論の成立条件を整理す



る。§ 4ではその成立条件が現実系で如何に崩れているかを示すポアンカレ断面解析を紹介する。§ 5では量子力学の観点から RRKM 理論の成立について検討する。§ 6で新しい流れ——遷移確率・スペクトル強度・解離速度の「統計」——について議論する。§ 7ではサプライザル解析について紹介する。

§ 3 遷移状態近似——遷移状態理論と RRKM 理論の基本仮定

RRKM 理論は遷移状態近似と呼ばれる次の三つの仮定にもとづいている（図1 参

照) [7,30,31]。仮定 I : 反応速度は遷移状態での反応終状態へ向かう流束で与えられる。仮定 II : 遷移状態で開いているチャンネルは同じ重率で全流束に寄与する。仮定 III : すべての状態が同じ速度で解離する。RRKM 速度式 (2) は次のように導かれる[7]。まず 1 次元自由粒子の流束を求める。長さ L の区間に入った自由粒子を考える。正の運動量を持つ状態の状態密度は

$$N(E_t) = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{m}{2E_t}} = \frac{L}{h} \frac{m}{p} \quad (3)$$

である。 E_t はエネルギー、 m は粒子の質量、 p は運動量である。エネルギーが $E_t \sim E_t + dE_t$ の間にある正の速度を持つ粒子の流束は

$$dF = \frac{1}{L} \frac{p}{m} N(E_t) dE_t = \frac{1}{h} dE_t \quad (4)$$

となる。全エネルギーが E のとき遷移状態で $K(E)$ 個のチャンネルが開いていて、その全てから上で求めた流束が流れ出しているとする (仮定 II)、全エネルギーが $E \sim E + dE$ の間にある分子の解離速度は

$$k(E) \rho(E) dE = \frac{K(E)}{h} dE \quad (5)$$

で与えられる。ここで $dE_t = dE$ を使った。 $\rho(E)$ は励起分子の状態密度である。 $k(E)$ が量子状態 1 個あたりの解離速度であり (仮定 III)、式 (5) から RRKM 速度式 (2) が導かれる。正味流束ではなく正方向の速度の流束 (式 (4)) をもとに議論する点が仮定 I である。

次に古典力学に基づく導出を紹介する[31]。式を単純にするために少々単純

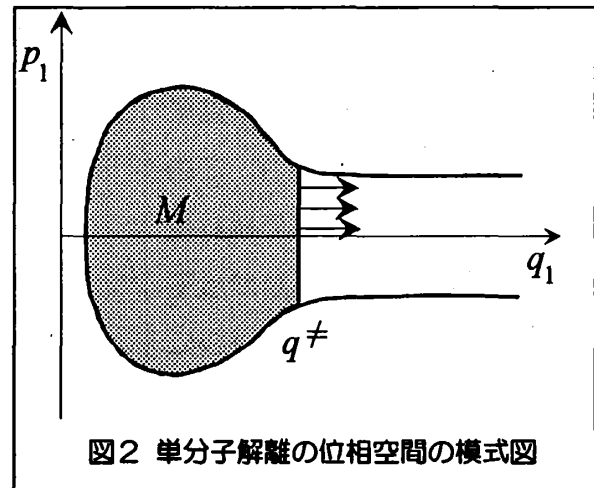


図2 単分子解離の位相空間の模式図

化された場合を考える。解離座標を q_1 、それに共役な運動量を p_1 とする。 $q_1 = q^*$ が遷移状態で、 $q_1 < q^*$ が分子が結合しているとみなせる領域 M とする (図2 参照)。時刻 t の位相空間分布関数を $f(t; \mathbf{p}, \mathbf{q})$ とすると、解離速度は t の関数として、

$$k(t) = \frac{\frac{d}{dt} \int_M dp dq f(t; \mathbf{p}, \mathbf{q})}{\int_M dp dq f(t; \mathbf{p}, \mathbf{q})} = \frac{\int_M dp dq \delta(q_1 - q^*) \dot{q}_1 f(t; \mathbf{p}, \mathbf{q})}{\int_M dp dq f(t; \mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (6)$$

と表わされる。最右辺の分子は M の境界面上の正味流束である。 $f(t=0; \mathbf{p}, \mathbf{q})$ が領

域 M だけに分布したミクロカノニカル分布であるとする。 $t=0$ での解離速度は

$$k(t=0) = \frac{\int_M dp dq \delta(q_1 - q^*) \dot{q}_1 \delta(E - H)}{\int_M dp dq \delta(E - H)} \quad (7)$$

となる。分母の積分から分子領域 M の状態密度が出る。すなわち、

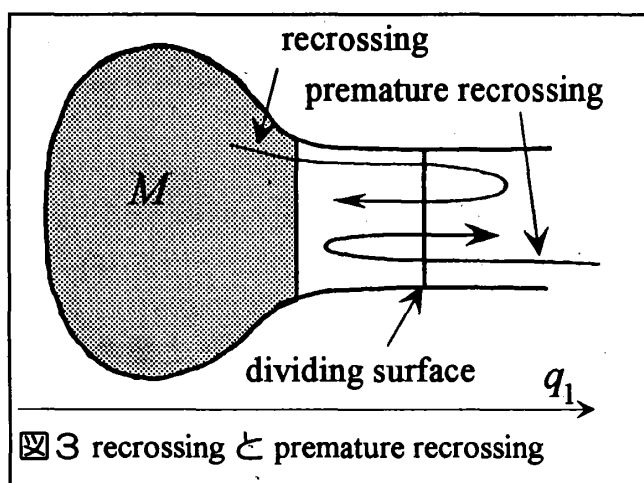
$$\int_M dp dq \delta(E - H) = h^N \rho(E) \quad (8)$$

である。 N は自由度である。式(7)の分子の正味流束を、 $\dot{q}_1 \rightarrow \dot{q}_1 \theta(\dot{q}_1)$ と置き換えて M の境界面上の正方向流束とし、 $\dot{q}_1 = \partial H / \partial p_1$ を使うと、

$$\begin{aligned} & \int dp_1 \int dq_1 \delta(q_1 - q^*) \int dp_2 \cdots dp_N \int dq_2 \cdots dq_N \dot{q}_1 \theta(\dot{q}_1) \delta(E - H) \\ &= \int dE \int dq_1 \delta(q_1 - q^*) \int dp_2 \cdots dp_N \int dq_2 \cdots dq_N \delta(E - H) \\ &= h^{N-1} K(E) \end{aligned} \quad (9)$$

となり、遷移状態での内部自由度の累積状態数が出る。式(8)および式(9)を式(7)に代入すれば $k(t=0) = k_{\text{RRKM}}$ が導かれる。時刻 $t > 0$ では、一般には分子領域 M の分布がミクロカノニカル分布からずれる。解離速度は時間に依存してしまい、時間とともに RRKM 速度 k_{RRKM} からずれていく。仮定ⅡとⅢが必要になる所以である。また、いったん M の境界から外に出たもののまた領域 M に戻ってきてしまうような recrossing 軌跡が一般には存在する。このような古典軌跡は境界面上の正方向流束には寄与するが分子解離には寄与しない。従って仮定Ⅰが崩れる。(正味流束には recrossing 軌跡は寄与しない。) このため、RRKM 速度は解離速度の過大評価となってしまう。これは古典力学の枠内で成り立つ RRKM 理論の重要な性質である。上記の議論を密度行列を用いて量子力学的に進めることもできる[30]。ただし、演算子順序の問題のため少々煩雑になる。

Recrossing の影響を避けるために分子領域 M の境界ではなくもっと都合のよい場所で流束を評価する方法も考案された。流束を評価する面——Dividing Surface——を分子領域から離して解離極限 ($q_1 \rightarrow \infty$) に持っていけば確かに recrossing は減る。しかし今度は premature recrossing と呼ばれる問題が生じる[31]。それは、dividing surface を外向きに横切る古典軌跡であるが、その過去を調べてみると実は分子領域に立ち寄っていないような古典軌跡である(図3参照)。この古典軌跡は分子領域から出発する分子解離の流束には寄与しないが、RRKM 理論の中では dividing surface を横切る外向き流束としてカウントされてしまう。従って、premature recrossing が存在すると解離速度はやはり過大評価されてしまう。Dividing surface を解離極限の方へ移動すると



recrossing は減るが premature recrossing は増える。どちらも無くなるような分水嶺のような場所があればよいが、一般にはそんな場所はない。外向き流束が最小になる場所に dividing surface を置くのが一番「まし」な反応速度を与えるだろう。また古典力学の枠内では反応速度の正確な値はそれより必ず小さいとい

うこともいえる。これが variational transition state (VTST) 理論である[32,33]。ここでもう一度、古典力学の言葉で遷移状態近似の仮定をまとめておく。仮定Ⅰ：recrossing も premature recrossing も存在しない。仮定Ⅱ：Dividing surface 上の代表点は分子領域内の分布から等重率で到達される。仮定Ⅲ：分子領域は常にミクロカノニカル分布に保たれる。これらの仮定は、この節の冒頭でどちらかといえば量子力学の言葉で述べた仮定と同じ内容である。

トンネル効果が解離の主要メカニズムであるときには、WKB 法などでポテンシャル障壁の透過確率を評価してそれを遷移状態での外向き流束として用いるやり方が一般的である[34]。この取り扱いも RRKM 理論と呼ばれる場合が多い。このような場合、recrossing や premature recrossing は2回以上障壁を透過しなければならないのでダイナミックスへの寄与は小さくなる。従って、仮定Ⅰは重要ではなくなる。透過確率を遷移状態での各チャンネル毎に評価した場合、仮定Ⅱも不要になる。結局、透過確率を正しく評価した RRKM 速度式では仮定Ⅲのみが問題となる。

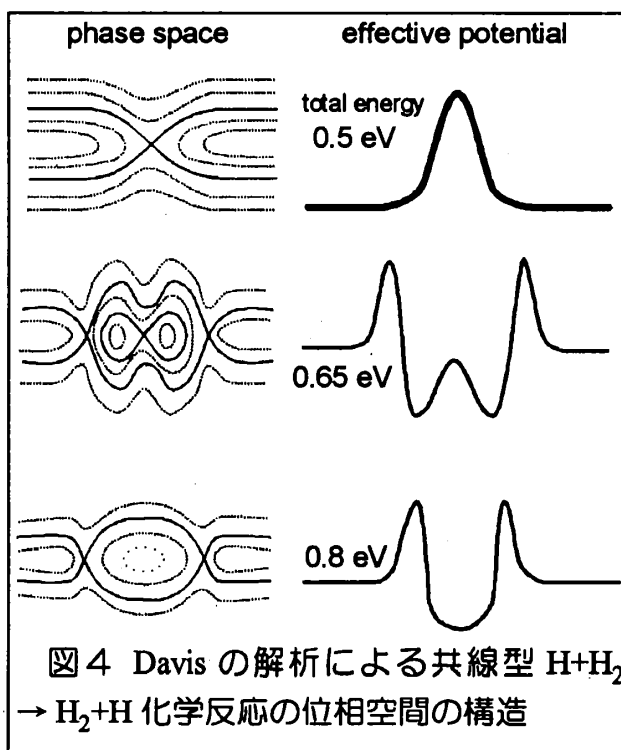
後の節との関連で更に次の点に注意を喚起しておく。(i) 仮定Ⅰは力オスのダイナミックスとは関係ない。(ii) 式(5)からわかるように、「 $k(E)$ はエネルギーが $E \sim E+dE$ の間にある状態の解離速度（正確には $t=0$ での解離速度）の平均である」と理論の主張の内容を少し修正する——ある意味では後退させる——と仮定Ⅲは不要になる。

RRKM 理論と Eyring の遷移状態理論の内容は同等である。RRKM 速度式の力ノニカル平均から Eyring の式が導かれる[7]。RRKM 流の理論をミクロカノニカル遷移状態理論 (μ TST)、Eyring 流の理論を力ノニカル遷移状態理論と呼ぶこともある。粒子が無限遠方から飛んでくる散乱境界条件で化学反応を扱うときには、初期分布関数として、ミクロカノニカル分布のうち、反応する粒子間の相対運動の運動量が負（相対距

離が縮む)の部分だけをとる。

§ 4 ポアンカレ断面による化学反応および分子解離のダイナミックスの解析——遷移状態近似の破綻

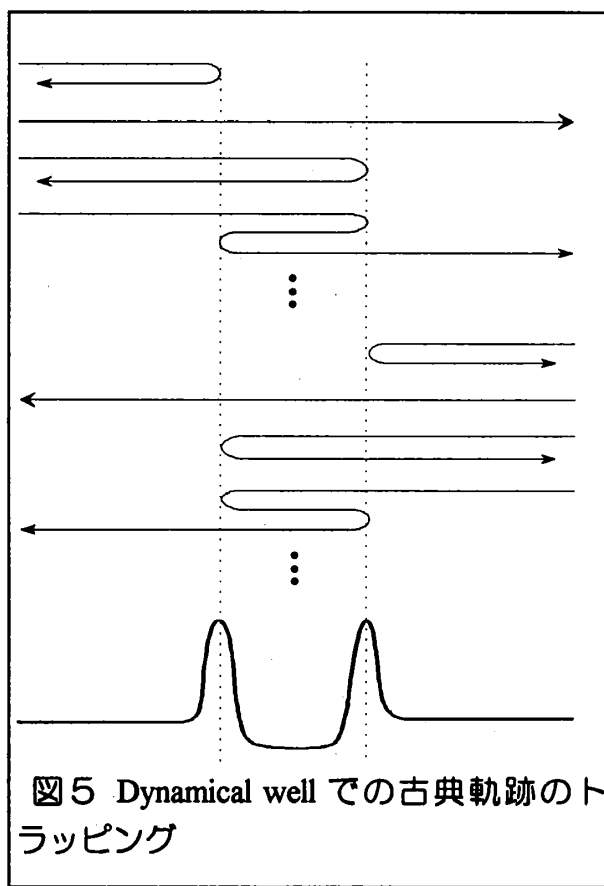
ポアンカレ断面による化学反応ダイナミックスの解析がいくつか行われた[19-22]。ここではもっとも基本的でわかりやすい例として、M.J.Davis が行なった共線型(一直線上に束縛した) $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ の位相空間の構造の解析を紹介する[21]。この解析は遷移状態近似が如何に破綻するかを非常にわかりやすく示している。共線型3原子系は2自由度系でありポアンカレ断面の方法が有効である。Davis は一方の座標軸がほぼポテンシャルの谷底を辿ような双曲線座標を用い、その座標軸を横切る古典軌跡が作るポアンカレ断面を解析した。1本の古典軌跡は通常反応障壁付近に有限個の点だけを残して飛び去るので、束縛系のポアンカレ断面と多少趣を異にしているが、heteroclinic point および separatrix に対応する構造が見られる。実際のポアンカレ断面では separatrix は波打って heteroclinic tangle が現れ、stochastic layer のようなものが出て



きているわけだが、そのseparatrix 構造に対応する可積分系を想定することができる。図4にエネルギー毎の separatrix 構造の模式図を示した。それらと同相の separatrix 構造を持つ1自由度系のポテンシャル考えることでダイナミックスが理解しやすくなる。そのような1自由度系のポテンシャル(有効ポテンシャル)を図4に示した。全エネルギーが比較的小さいときには元の2自由度系のポテンシャルの鞍点に対応する1個のポテンシャル障壁があるだけだが、全エネルギーが増すと鞍点の前後にも障壁がせりあがってくる。これはいわゆる dynamical barrier である。全エネルギーが約 0.6 eV 以上のときは遷移状態近傍にくぼみ(dynamical well)ができる。有効ポテンシャルの local maximum には元の共線型 $\text{H}+\text{H}_2$ 系の不安定周期軌道に対応する。周期軌道の探索

からも dynamical barrier の個数を知ることができる[35,36]。VTST ではこの周期軌道が dividing surface の候補になるので、この周期軌道は pods (periodic orbit dividing surface) と呼ばれる。

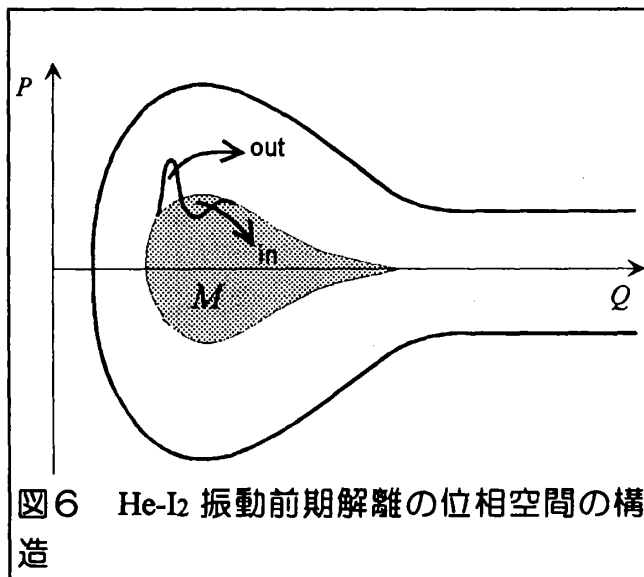
図4の有効ポテンシャルをもとにダイナミクスを考えてみよう。雛形の1自由度系では分離されている振動自由度が元の系では結合しているから、古典軌跡は振動の位相に依存して dynamical barrier を越えたり越えなかったりする。2つ以上の dynamical barrier が存在する場合には図5に示したように古典軌跡のトラッピングが起きて無限の種類の軌跡ができる。Dynamical well の中に滞在しているときに振動位



相の進みが蓄積されるので、古典軌跡の運命は振動初期位相に対して極めて敏感に依存し、不規則散乱が起こる[37-41]。Stochastic layer 中の古典軌跡が不規則散乱に対応すると理解してもよい。この状況では dividing surface をどこに置いても、不規則散乱特有のトラップされた古典軌跡は recrossing あるいは premature recrossing になってしまう。 μ TST にもとづく反応確率と、多数の古典軌跡を走らせて求めた反応確率を比較すると、0.6 eV 以下の領域では両者は良く一致するが、0.6 eV 以上の領域では μ TST は過大評価になっている。量子計算による反応確率[42]と比較しても同様のことが言える。結果を要約すると、閾エネルギー近傍を除くエネルギー領域で dynamical well が形成され不規則散乱が起こる。このとき μ TST は仮定 I が破綻して過大評価となる。一方、閾エネルギー近傍で barrier が1個（従って pods が1個）のときには μ TST が正しい反応確率を与える。後者については「証明」も存在する[36]。

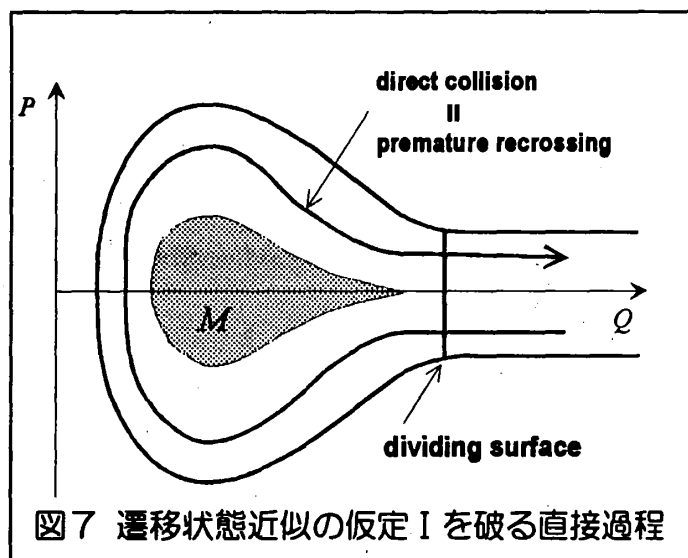
単分子解離に関する同様の解析が M.J.Davis と S.K.Gray らによって行われた[19,20]。 I_2 分子と He 原子がファンデルワールス力で弱く結合した HeI_2 の振動前期解離が解析された。 HeI_2 は I_2 の中心と He を結ぶ直線が I_2 分子軸と直交するような T 字型に固定され、2自由度系に単純化されている。振動前期解離は $t=0$ で I_2 の核間距離だけが

振動しているような状態から、He-I₂ 間の振動へエネルギー移動が起こり、He-I₂ が解離するという過程である。RRKM 理論との関連で単分子解離というときは通常このような振動前期解離を意味している。I₂ 間距離を r 、He-I₂ 間距離を Q 、それぞれに共役な運動量を p 、 P とする。 $p=r=0$ のポアンカレ断面が観察された。ポアンカレ断面の構造の特徴は次の通りである。(i) 振動前期解離の初期状態の集合は図6に示したように位相空間の内側にある。この



部分が分子領域 M である。その境界は separatrix である。(ii) 分子領域の境界の一部に回転扉のように入口と出口の対ができています。これは homoclinic tangle でできた構造である。(iii) 分子領域の内側は一様にカオス的になっているのではない。分子領域の内側に部分領域がありその境界は分子領域内部での bottle neck になっている。

RRKM 理論の成立について次のことが言える。振動前期解離のように初期状態が準束縛状態で、分子領域が図7のように位相空間のエネルギー殻の内側に隔離されている場合、dividing surface を配位空間内のどこに置いても、直接過程（非共鳴の衝突過程）が premature recrossing になる。つまり準束縛状態の崩壊速度に（配位空間に dividing surface を置いた）RRKM 速度式を使えば常に過大評価となる。RRKM 理論で



は常に直接解離がカウントされているからである。ただし、分子を励起する方法によっては直接過程も初期状態に含まれる場合もあるだろう。そういう場合は直接過程も premature recrossing ではなく解離に寄与する流束となる。Dividing surface を位相空間で定義して上記の困難を回避しても、He-I₂ の場合は、解離過程

の流束は「回転扉」に集中しているので遷移状態近似の仮定Ⅱが破綻している。結局、位相空間の構造を把握しないで状態数を数えるだけでは解離速度を正確に評価することはできない。また、He-I₂の場合、分子領域の内部も一様にカオス的になっているのではないことから、遷移状態近似の仮定Ⅲも崩れている。

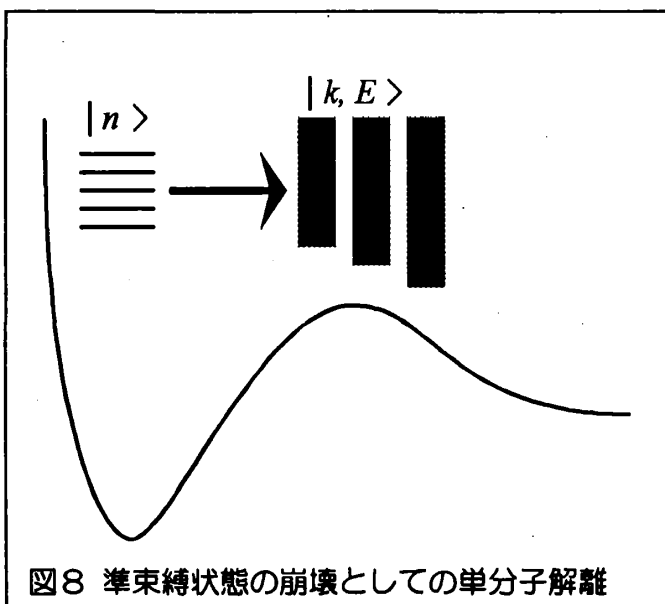


図8 準束縛状態の崩壊としての単分子解離

上の2つの例からわかるように、

仮定Ⅰの妥当性について現実是非常に厳しい。仮定Ⅰはダイナミックスが単純であると看做するという性格のものであり、そもそも仮定Ⅱ・Ⅲと矛盾している。不規則散乱が起こる場合、その性質を利用して反応終状態へ向かう流束を簡単に評価するといった具合に遷移状態理論を精密化する可能性が残されているだろう。あるいは Davis 自身も試みているように「回転扉」の広さに着目するというのも可能性のある戦術かもしれない。

分子は本質的に discrete な振動状態を持つわけで、純粋に古典力学的な取扱いとは現実的ではない。次節では量子力学の視点で RRKM 理論の成立を検討する。

§ 5 RRKM 理論の成立についての量子力学にもとづく検討

量子力学的には振動前期解離は準束縛状態の崩壊である(図8参照)[43-46]。準束縛状態の準位幅は準位間隔よりも狭くなければならない[43]。言い換えれば、共鳴というものはスペクトルの孤立したピーク(またはディップ)でなければならない。そうでなければ「準束縛」ではなくなってしまう。準束縛状態の平均準位幅を Γ 、状態密度を ρ とすれば $\Gamma < 1/\rho$ が満たされなければならない。この要請から解離速度は

$$k = \frac{\Gamma}{h} < \frac{2\pi}{h} \frac{1}{\rho} = \frac{2\pi}{K} k_{\text{RRKM}} \quad (10)$$

を満たさなければならない。 K はエネルギーとともに増加するので解離閾エネルギーすぐ上を除いて $K > 2\pi$ であり、解離速度は RRKM 速度よりも小さいことを不等式(10)は示している。これは、RRKM 速度が正確な解離速度の上限を与えることに対応して

いる。上の準位幅と状態密度の関係の議論を更に推し進めると、準束縛状態と連続状態の間の相互作用が強くなって、準位幅が準位間隔と同じあるいはそれよりも大きくなり、共鳴が重なり合った状態で RRKM 速度が実現されるのではないかと推測される。これは状態密度が高いときに RRKM 理論が成り立つという従来の理解の仕方にも一致している。共鳴の重なりについては原子衝突の分野で古くから研究がなされ、次のことが知られている[47,48]。準束縛状態と連続状態の相互作用を大きくしていくと共鳴が重なるわけだが、さらに相互作用が大きくなると、準束縛状態の新しい線型結合が「良い」準束縛状態になり、新しい孤立共鳴が現れる。準位幅の振舞いは、単分子解離の picket fence model および乱数行列モデルの結果を総合すると次のようになる[49-51]。準束縛状態と連続状態の間の相互作用の平均的大きさを v とすると、状態密度 ρ が臨界値 $\rho_c = 2(\pi v)^{-1}$ のときに共鳴が重なりあう。そして平均準位幅は

$$\Gamma = \hbar k_{\text{RRKM}} \frac{16}{\left(\sqrt{\rho/\rho_c} + \sqrt{\rho_c/\rho}\right)^2} \quad (11)$$

のように表わされる。 $\rho = \rho_c$ の臨界重なりで平均の解離速度が RRKM 速度と等しくなる。この臨界重なりでスペクトルはもっともぼやけていて鋭いピークが存在しない。準束縛状態と連続状態の区別がはっきりしない、すなわち直接過程と共鳴過程の区別がはっきりしない状況が臨界重なりで出現する。このとき § 4 で述べた premature recrossing の悪影響がなくなり RRKM 速度が実現すると解釈できる。このように遷移状態近似の仮定 I が妥当になるのはごく限られた場合でしかない。遷移状態理論・RRKM 理論は速度の上限を与える理論であると言い切る人もいる。

今度は RRKM 理論の仮定 III について、すなわち解離速度に状態選択性がなくなるのかを検討する。解離寿命よりも短い時間のうちに分子内振動のランダム化、すなわち振動エネルギーがすべての振動モードに均等に分配されることにより、仮定 III が満たされると従来理解されてきた。分子内振動のランダム化——IVR (intramolecular vibrational energy re-distribution)——の時間スケールと解離寿命の関係をごく簡単な算術で調べてみよう。単分子解離は準束縛状態の崩壊であるから、その解離寿命 τ_d は $\tau_d = \hbar/\Gamma$ で与えられる。IVR が完了するのに要する時間を見積るのは難しいが、大雑把に言っていわゆる再帰時間であり、 $\tau_{\text{IVR}} \sim \hbar\rho$ と見積られる。両者の比は、式 (11) を利用すると

$$\frac{\tau_d}{\tau_{\text{IVR}}} = \frac{1}{\Gamma\rho} = \frac{\pi}{2K} \frac{(1+\rho/\rho_c)}{\rho/\rho_c} \quad (12)$$

となる[51,52]。この比は $\rho=\rho_c$ で最小となる。つまり、皮肉なことに解離速度の大きさが RRKM 速度と一致するときに IVR のための時間的余裕が最も短くなる。最小値は $\pi/2K$ で、解離閾エネルギーのすぐ上以外では $\rho=\rho_c$ で RRKM 速度が実現しているときには IVR のための時間はないことになる。IVR に必要な時間の見積もりが粗いので決定的なことは言えないが、単分子解離では遷移状態近似の仮定 I と仮定 III が両立しないという RRKM 理論にとって不利な状況証拠である。

モデルポテンシャルを使った量子計算で準位幅の状態選択性の有無を調べる研究が行われた。例えば、振動自由度と解離自由度が結合した系で、自由度の間の非調和結合を強くすると、解離速度（準位幅）の状態依存性が失われてくる、という結果が見出された[53]。また Henon-Heiles ポテンシャル上の準束縛状態（Henon-Heiles ポテンシャルはその3次項のために外側が無限に深い谷になっていて完全な束縛状態は存在しない。）の準位幅が調べられた[54-56]。Henon-Heiles ポテンシャルは点群の C_{3v} 対称性を持つので固有状態は A_1 、 A_2 および E の3種類の系列に分類される。それぞれの系列の中では準位幅はエネルギーの滑らかな関数の上に乗っており、特に、 A_1 および E の系列では準位幅は透過確率を考慮した RRKM 理論の予言と一致した。これらの例では、古典ダイナミクスでは準周期的運動からカオス的運動への移行があるエネルギーで起こるが、準周期的運動の領域でも準位幅は RRKM 理論に従うことが見出された[54]。すなわち、古典ダイナミクスがカオスだから RRKM 理論が成立するとは言えないことが示された。

量子力学の立場では「分子内ダイナミクスがカオス的→状態選択性の喪失」というシナリオはどうもうまく検証できないのが現状である。状態選択性の問題は準位幅の統計という新しい視点からも研究が始まった。次節でそれについて述べる。

§ 6 状態選択性の喪失とは何か？——準位幅、スペクトル強度、遷移確率の統計

選択的に励起された準束縛状態からの分子解離の実験および理論計算では、個々の準束縛状態の解離速度は激しいばらつきを示す例も多数ある[23]。そのばらつきはもちろん解離速度の状態依存性、すなわち状態選択性ではあるわけだが、それがとても系統的な解釈を許さないほど複雑であればそれを「ランダムなゆらぎ」として捉えることができるだろう。これはランダム性を利用するという統計理論の基本戦略に沿った考え方である。また、この考え方は原子核反応理論の Porter-Thomas 理論[29]と本質

的に同じである。

解離速度すなわち準束縛状態の準位幅の場合を考えよう[27,28]。準束縛状態 $|n\rangle$ が K 種類の連続状態 $|k, E\rangle$ ($k = 1, 2, \dots, K$) と相互作用しているとする(図8参照)。孤立共鳴の領域 ($\rho \ll \rho_c$) では $|n\rangle$ の準位幅 Γ_n は

$$\Gamma_n = 2\pi \sum_{k=1}^K |V_{nk}|^2 \quad (13)$$

で与えられる。ただし、 $V_{nk} = \langle n | H | k, E \rangle$ であり、原子衝突理論の常法に従って共鳴プロファイルの中で V_{nk} は E に依存しないとした。Porter-Thomas 流の考え方は次の通りである。 n と k が異なる V_{nk} のアンサンブルが期待値が0、標準偏差が v の正規分布であるとする。そのとき式(13)で与えられる準位幅のアンサンブルは、自由度 K の χ^2 分布に従う。期待値は $\langle \Gamma \rangle = 2\pi K v^2$ 、期待値のまわりの相対ゆらぎの大きさは $\langle (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 \rangle / \langle \Gamma \rangle^2 = 2/K$ で与えられる。 K が大きくなれば相対ゆらぎは小さくなり、遷移状態近似の仮定Ⅲ、すなわち全ての状態が同じ速度で解離するという状況が実現される。

吸収スペクトルの強度分布にも同じような「統計」が考えられる[23-26]。例えば図9のような状況を考える。電子励起状態 (S_1) の振動基底状態 $|S_1; v=0\rangle$ が電子基底状態 (S_0) の高振動励起状態 $|S_1; v\rangle$ と振電相互作用で相互作用しているとする。固有状態 $|\psi_n\rangle$ は両者の重ね合わせである。 S_0 状態の振動基底状態から $|S_1; v=0\rangle$ 近傍にある固有状態への光吸収では S_1 状態の成分だけが遷移モーメントを持つ。従って $|\psi_n\rangle$ への吸収スペクトルの強度は $|\langle S_1; v=0 | \psi_n \rangle|^2$ に比例する。 n が異なる $|\langle S_1; v=0 | \psi_n \rangle|^2$ のアンサンブルを考える。確率振幅 $\langle S_1; v=0 | \psi_n \rangle$ が実数で、期待値0の正規分布をしていると仮定すると、スペクトル強度は自由度1の χ^2 分布に従う。もし確率振幅が複素数で実部と虚部がそれぞれ正規分布をしていると仮定すれば、スペクトル強度は自由度2の χ^2 分布に従う。自由度が1あるいは2のどちらになるかは実験で確かめなければならない。

準位幅とスペクトル強度だけでなく、確率振幅、遷移確率、断面積などにも同様の「統計」を考えることができる。基本は行列要素が正規分布をしているという仮定である。この仮定は、実験によって検証されなければならない。

その検証を与える実験が C.B.Moore の研究室で行われた[57-59]。D₂CO の高振動励起状態の高分解能スペクトルの測定である。Stark-level crossing 分光法という新しい手法によって、単分子解離が起きているエネルギー領域で高振動励起状態の完全に分解

されたスペクトルが初めて観測された。

図9に示したように S_1 状態（1重項第1電子励起状態）の低い振動状態と S_0 状態（電子基底状態）の高励起振動状態が振電相互作用で混合して固有状態（準束縛状態）を作っている。準束縛状態の準位幅と、 S_0 および S_1 の振動回転状態（Born-Oppenheimer 状態）間の相互作用行列要素の大きさがスペクトルの解析から求められた。準位幅の分布は自由度 3.8

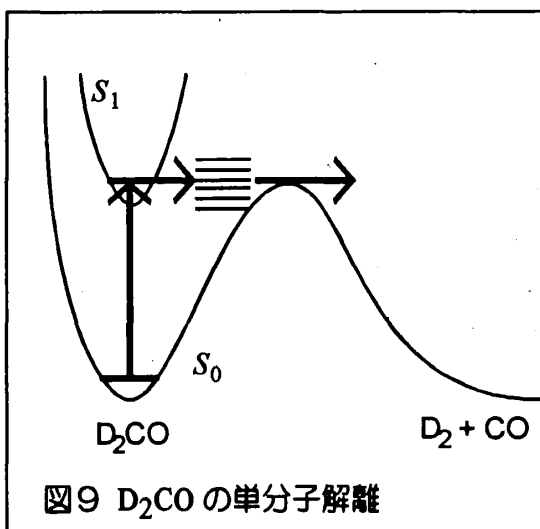


図9 D_2CO の単分子解離

の χ^2 分布で良く表わせることが見出された。準位幅の平均値は透過確率を考慮した RRKM 理論の予言値と一致した。この RRKM 理論計算には実測の状態密度が用いられた。また透過確率は高精度の量子化学計算から求めた障壁の高さと厚みの情報から評価された。この結果は § 3 で述べたように、「透過確率を正しく考慮した RRKM 理論では平均解離速度を正しく予言する」という RRKM 理論の新解釈を正当化している。一方、相互作用行列要素の絶対値の自乗の分布は自由度 1.6 の χ^2 分布でよく表わせる。

更に NO_2 の光解離の実験が Miyawaki らによって行われた[60]。この実験では完全に分解された準束縛状態の準位幅と、解離生成物 $NO(2\Pi_{1/2} v=0)$ の状態分布が観測された。準位幅は激しいばらつきを示し、また状態分布も位相空間理論から予想される分布の回りで激しく揺らぐことが見出された。

行列要素が正規分布をしているというとき、どの基底でそうなのかという疑問が生じる。行列を対角化すれば非対角要素は皆ゼロになってしまい正規分布どころではない。しかし、上で述べた準位幅やスペクトル強度の例では特別な基底が存在する。準位幅の場合 $|n\rangle$ は孤立共鳴に対応する「良い」準束縛状態で、 $|k, E\rangle$ は連続状態の部分空間の中での散乱状態固有関数でなければならない。吸収スペクトルの場合、遷移モーメントおよびフランク・コンドン因子の大きさから「明るい状態」と「暗い状態」というスペクトル解析にとって特別な0次基底が存在する。散乱問題の遷移確率や断面積も、漸近領域の固有状態すなわちチャンネルという特別の基底でものを考える。正規分布の仮定はこれらの特別な基底で表現された行列要素がランダムになっていると理解されるべきである。ダイナミックスの複雑さと行列要素のランダム性の関

係を明瞭にすることは今後の課題である。

Porter-Thomas 流の「統計」の観点では、準位幅やスペクトル強度のゆらぎを、状態依存性があるのだから状態選択的であるとは考えずに、ランダムだから状態選択性が無いと看做す。それでは、従来の観点で見た状態選択性が無い状況、すなわち「全ての状態が同じ・・・」という状況は

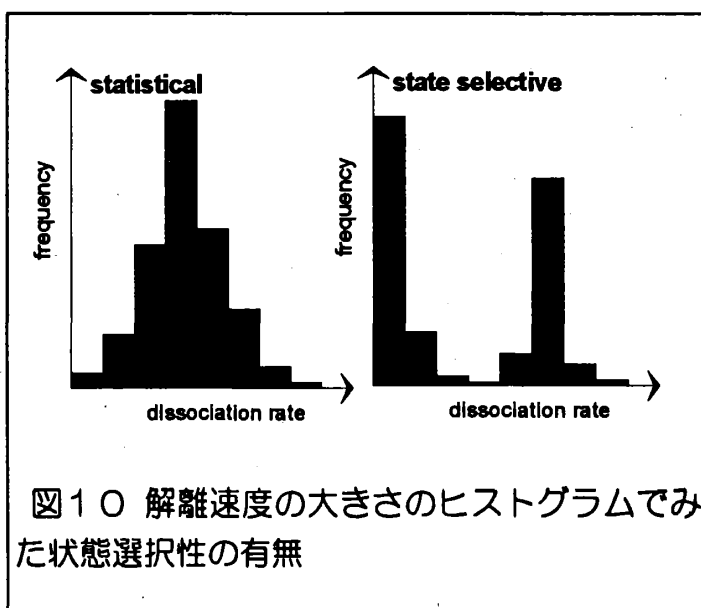


図10 解離速度の大きさのヒストグラムでみた状態選択性の有無

何なのであろうか。答えは次の通りである[61]。従来の実験では、多くの場合不完全にしか分解されていない量子状態の解離速度や実現確率を観測していた。みていたものは解離速度や実現確率を、分解していない量子状態のグループの中で平均した——粗視化された——量である。例えば N 個の準束縛状態について平均した解離速度は自由度 NK の χ^2 分布に従う。平均操作——あるいは粗視化操作——によって相対ゆらぎは $1/\sqrt{K}$ に抑制される(式(13)の下を参照)。分解能が悪くなればなるほど観測している解離速度の分布のゆらぎは小さくなり、實際上全ての(完全には分解されていない)状態が同じ解離速度を持つようになる。スペクトル強度や遷移確率についても同じことが言える。粗視化によって「等重率」に帰着するのである。遷移確率の期待値が「等重率」の値になることを示すことができる[61]。一方、「統計」の観点で「状態選択性がある」とは図10に示したように遷移確率etcの分布が値の大きいグループと小さいグループに明確に分かれているような状況であると解釈されるべきである。それに対して分布が期待値のまわりのゆらぎであるとき状態選択性が無いとみるのである。

統計理論の基本前提である等重率の仮定を「行列要素のアンサンブルが正規分布に従う」という仮定に置き換えて新しい統計理論を作ることができるだろう。後者の仮定は「等重率」のまわりのゆらぎを考慮していることに相当している。これは丁度、統計力学が熱力学的平均のまわりのゆらぎを考慮するのによく似ている。

§ 7 サブサイザル理論

サブライザル (surprisal) 理論[15,16]は現在でも完全には認知されていない。動力的な根拠がはっきりしないというのがその主因である。しかし(筆者の個人的傾倒も手伝って)敢えてここで紹介する。この節では論理の飛躍が次々と出てこざるをえないことを予めお断りしておく。サブライザル理論——またはサブライザル解析——とは何かをまず説明する。例えば3原子分子ABCの光解離で解離フラグメントBCの各振動状態の生成比分布 P_v を観測したとする。一方、終状態が全エネルギー一定の下で等重率であるとする位相空間理論から導かれる分布——Prior 分布——を P_v^0 とする。このとき $\ln(P_v/P_v^0)$ がBCの振動エネルギー E_v に線型に依存する、すなわち、

$$\ln \frac{P_v}{P_v^0} = \lambda_0 + \lambda_1 E_v \quad (14)$$

となるというのがサブライザル理論(の最も素朴な解釈)である。実際、式(14)が成り立つ例が知られている[15,16]。しかし、成立しない例も存在する。式(14)からはダイナミクスについて何もわからないではないか、式(14)は何の根拠もないではないかと考える人たちもいる。一方で、経験則として式(14)を内・外挿やフィッティングに利用する人たちもいる。

式(14)の情報理論的根拠——厳しく言えば背景——は次の通りである[15,16]。 P_v という観測量の持つ情報エントロピーは

$$S = - \sum_v P_v \ln P_v \quad (15)$$

である。一方、prior 分布 P_v^0 はエネルギー保存を満たすような考え得るあらゆる分布のうちで最大のエントロピーを持つ分布である。 P_v がどれだけ最大エントロピーの分布からずれているか、すなわちどれだけ「情報」を持つかは

$$I = - \sum_v P_v (\ln P_v - \ln P_v^0) \quad (16)$$

という量で計られる。 P_v の規格化条件と、 E_v の期待値 $\sum_v P_v E_v$ がある与えられた値になるという拘束条件の下で I を最小にする P_v ——つまり拘束条件の下で最もランダムな分布——は式(14)で与えられる P_v になる。 E_v の期待値の拘束条件が、 P_v^0 に比べて「振動が励起されやすい」などのダイナミクスの情報を反映する。この拘束条件を dynamical constraint と呼ぶ。何故振動エネルギーが dynamical constraint なのかについて力学に基づいた根拠はない。サブライザル解析とは、サブライザルと呼ばれる量 $\ln(P_v/P_v^0)$ が線型に依存するような変数、すなわち dynamical constraint を

探すことである、と本来解釈されるべきである。しかし、実際にはフラグメントの内部エネルギーに対して「サプライザル」をプロットして直線になるか否かを調べることとしかされない。

動力学的な背景は次の通りである[62-66]。時刻 $t=0$ で密度行列 ρ が

$$\ln \rho = \lambda_0 + \sum_{r=1}^M \lambda_r A_r \quad (17)$$

のように M 個の演算子 $A_1, \dots, A_M$ の線型結合で書けたとする。この ρ は $A_1, \dots, A_M$ の期待値に拘束条件を課した最大エントロピー分布になっている。そして更にこれらの演算子とハミルトニアン H の間の交換子が

$$[H, A_r] = \sum_{s=1}^M \alpha_{rs} A_s \quad (18)$$

のように $A_1, \dots, A_M$ の中で閉じているとする。このとき時刻 t の密度行列はやはり $A_1, \dots, A_M$ の線型結合で

$$\ln \rho(t) = \lambda_0(t) + \sum_{r=1}^M \lambda_r(t) A_r \quad (19)$$

のように書ける。すなわち、 $A_1, \dots, A_M$ を dynamical constraint とする最大エントロピー分布になっている。従って、時刻 t の $A_1, \dots, A_M$ の期待値の情報だけを持っていれば最大エントロピー原理で密度行列を求めることができる。式 (18) から $A_r = \sum_{s=1}^M \alpha_{rs} A_s$ が保存量であることがわかる。Dynamical constraint は保存量に関係しているというわけだ。これがサプライザル理論の動力学的背景だが、式 (19) から式 (14) を導くには現在の研究では埋め難いギャップがある。また、式 (18) も都合の良い話で、現実的な初期密度行列とハミルトニアンではとても成り立たない。しかし、何か近似保存量があれば、近似的に式 (18) が閉じて、限られた短い時間スケールの運動を上記のようなやり方で記述できるだろう。近似的な保存量が保存するように配慮するがその他のことはデタラメになっていると考えるという方法である。この方向も統計理論の新しい発展の一つの可能性であろう。ただし、現状は非常に未熟な段階にあると言わざるをえない。

§ 8 結語

非線型力学にもとづく解析によって、§ 4 でみたように化学反応・分子解離の古典ダイナミックスを明快に理解することができた。しかし、古典非線型力学の成果は未だ利用し尽くされてはいないだろう。解析にとどまらず、遷移状態理論を精密化する

ような新しい化学反応理論の構築に非線型力学の論理が利用されるべきである。

量子力学の観点からは、§ 6 で述べたように、乱数行列理論の強い影響の下に新しい研究の流れが始まった。しかし、行列要素のランダム性とダイナミックスの中身のつながりが希薄である。古典非線型力学が確立した「複雑なダイナミックスの定性的理解」という方向の研究が量子力学では未熟な段階であるという印象をぬぐい得ない。

今後は、遷移状態近似の仮定Ⅲを超えて、完全にはカオス的ではないが複雑なダイナミックスを扱う方向に研究は進展するだろう。高振動励起状態のスペクトルには階層構造があり[67,68]、それは異なる時間スケールの分子運動の階層の反映であることが知られている[69]。すなわち、位相空間はタマネギのように幾つかの層に分かれていて、一番内側にある初期分布から外側に向かって順に層がアクセスされていく[70]。このような段階的アクセスと、単分子解離やスペクトル強度の「統計」あるいは状態選択性との関連性が明らかにされるべきである[71]。一方、遷移状態の正しい流速を計算する新しいアイデアが今なお出されていることも付け加えておく[72]。

文献

- [1] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).
- [2] S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring "The Theory of Rate Processes" McGraw-Hill, New York (1941).
- [3] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **20**, 359 (1952).
- [4] P. Pechukas, in "Dynamics of Molecular Collisions, Part B", W. H. Miller, ed., Plenum Press, New York (1976).
- [5] P. Pechukas, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 159 (1981).
- [6] D. G. Truhlar, W. H. Hase and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **87**, 2664 (1983).
- [7] R. D. Levine and R. B. Bernstein "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity", Oxford University Press, London (1987).
- [8] 梶本興亜 「レーザー化学」土屋荘次編 学会出版センター (1984).
- [9] E. Wigner, *J. Chem. Phys.* **5**, 720 (1937).
- [10] J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **40**, 3221 (1964).
- [11] P. Pechukas, J. C. Light, and C. Rankin, *J. Chem. Phys.* **44**, 794 (1966).
- [12] I. Powis, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1433 (1981).
- [13] N. Washida, G. Inoue, M. Suzuki, and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Letters*, **114**, 274 (1985).
- [14] K. Someda, T. Kondow and K. Kuchitsu, *J. Phys. Chem.* **92**, 368 (1988).
- [15] R. D. Levine, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 59 (1978).
- [16] R. D. Levine, *Adv. Chem. Phys.* **47**, 239 (1981).
- [17] P. Andresen, V. Beushauser, D. Haeusler, H. W. Luelf, E. W. Rothe, *J. Chem. Phys.* **83**, 1429 (1985).

- [18] R. Schinke, V. Engle, P. Andresen, D. Haeusler, G. G. Balint-Kurti, *Phys. Rev. Letters* **55**, 1180 (1985).
- [19] M. J. Davis and S. K. Gray, *J. Chem. Phys.* **84**, 5389 (1986).
- [20] S. K. Gray, S. A. Rice and M. J. Davis, *J. Phys. Chem.* **90**, 3470 (1986).
- [21] M. J. Davis, *J. Chem. Phys.* **86**, 3978 (1987).
- [22] R. T. Skodje and M. J. Davis, *J. Chem. Phys.* **88**, 2429 (1988).
- [23] R. D. Levine, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 53 (1987).
- [24] R. D. Levine, *J. Stat. Phys.* **52**, 1203 (1988).
- [25] J. Kommandour, W. L. Meerts, Y. M. Engel and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **88**, 6810 (1988).
- [26] Y. M. Engel, R. D. Levine, J. W. Thoman Jr., J. I. Steinfeld and R. McKay, *J. Phys. Chem.* **92**, 5497 (1988).
- [27] R. D. Levine, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **92**, 222 (1988).
- [28] W. H. Miller, R. Hernandez, C. B. Moore and W. F. Polik, *J. Chem. Phys.* **93**, 5657 (1990).
- [29] C. E. Porter and R. G. Thomas, *Phys. Rev.* **104**, 483 (1956).
- [30] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **61**, 1823 (1974).
- [31] K. G. Kay, *J. Chem. Phys.* **65**, 3813 (1976).
- [32] D. G. Truhlar and B. G. Garrett, *Accounts Chem. Res.* **13**, 440 (1980).
- [33] D. G. Truhlar and B. G. Garrett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 159 (1984).
- [34] W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6810 (1979).
- [35] E. Pollak and P. Pechukas, *J. Chem. Phys.* **69**, 1218 (1978).
- [36] P. Pechukas and E. Pollak, *J. Chem. Phys.* **71**, 2062 (1979).
- [37] C. C. Rankin and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **55**, 3150 (1971).
- [38] L. Gottdiener, *Mol. Phys.* **29**, 1585 (1975).
- [39] D. W. Noid, S. K. Gray and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **84**, 2649 (1986).
- [40] K. Someda and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **94**, 4260 (1991).
- [41] K. Someda, R. Ramaswamy and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **98**, 1156 (1993).
- [42] R. B. Walker, E. B. Stechel and J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **69**, 1922 (1978).
- [43] O. K. Rice, *J. Phys. Chem.* **65**, 1588 (1961).
- [44] F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* **51**, 787 (1969).
- [45] F. H. Mies, *J. Chem. Phys.* **51**, 798 (1969).
- [46] R. D. Levine, "Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes", Oxford University Press, Oxford (1969).
- [47] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [48] F. H. Mies, *Phys. Rev.* **175**, 164 (1968).
- [49] K. Someda, H. Nakamura and F. H. Mies, *Chem. Phys.* **186** (1994) in press.
- [50] K. Someda, H. Nakamura and F. H. Mies, *Prog. Theor. Phys. Supplement*, in press.
- [51] K. Someda, H. Nakamura and F. H. Mies, *Laser Chem.* **15**, in press.
- [52] F. Remacle and R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **95**, 7124 (1991).
- [53] A. Waite and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **73**, 3713 (1980).
- [54] A. Waite and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **74**, 3910 (1981).
- [55] V. Aquilanti and S. Cavalli, *Chem. Phys. Letters* **133**, 538 (1987).
- [56] V. Aquilanti, S. Cavalli and G. Gross, *Theor. Chim. Acta* **75**, 33 (1989).

- [57] W. F. Polik, D. R. Guyer and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **92**, 3453 (1990).
- [58] W. F. Polik, D. R. Guyer, W. H. Miller and C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **92**, 3471 (1990).
- [59] W. H. Green, Jr., C. B. Moore and W. F. Polik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **43**, 591 (1992).
- [60] J. Miyawaki, K. Yamanouchi and S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **99**, 254 (1993).
- [61] K. Someda and R. D. Levine, *Chem. Phys.* **184**, 187 (1994).
- [62] Y. Alhassid and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **67**, 4321 (1977).
- [63] Y. Alhassid and R. D. Levine, *Phys. Rev. A* **18**, 89 (1978).
- [64] N. Z. Tishby and R. D. Levine, *Chem. Phys. Letters* **104**, 4 (1984).
- [65] N. Z. Tishby and R. D. Levine, *Phys. Rev. A* **30**, 1477 (1984).
- [66] R. D. Levine, *J. Phys. Chem.* **89**, 2122 (1985).
- [67] R. L. Sundberg, E. Abramson, J. L. Kinsey and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **83**, 466 (1985).
- [68] 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).
- [69] T. A. Holme and R. D. Levine, *Chem. Phys.* **131** (1989) 169.
- [70] F. Remacle and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **98**, 2144 (1993).
- [71] F. Remacle and R. D. Levine, *J. Chem. Phys.* **99**, 2383 (1993).
- [72] U. Manthe and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **99**, 3411 (1993).