

化学反応と非弾性衝突における古典不規則散乱と量子共鳴散乱

分子研 染田清彦、R. Ramaswamy、中村宏樹

§1 序

遷移状態理論[1]、位相空間理論[2]あるいはRRKM理論[3]に代表される化学反応の統計理論は、全ての化学反応と云うわけにはいかないが、気相反応を含むかなり多数の化学反応を良く記述できる[4]。これらの理論は“全ての量子状態が等確率で生成する”という仮定に基づいている。つまり化学反応や非弾性衝突あるいは単分子解離過程の断面積や遷移確率などが“遷移状態”と終状態の状態密度だけできまることになる[4]。これを統計的振舞という。この統計的振舞がどうして実現するかを量子力学や古典力学の言葉で理解することは化学反応の理論を更に発展させるうえで一つの有力な手がかりとなるだろう。従来から統計的振舞は、衝突過程の途上で準安定な錯合体が形成されそこでエネルギーのランダムな分配がなされるため引き起こされると考えられている。一方、古典力学では衝突過程のストカスティックな振舞いは不規則散乱であると理解されており、それは古典軌跡のトラッピングと関係することが数値計算から示唆されている[5, 6]。本研究の目的は非弾性衝突および化学反応における古典不規則散乱のダイナミクスを明らかにすることである。§2では分離曲面理論[7]を用いて古典不規則散乱の位相空間描像を導入する。不規則散乱と結合振動子の非線形共鳴の類比性、そして不規則散乱が起こる状況について論じる。§3では雛型モデルを用いて不規則散乱に内在する規則性[5, 6]を明らかにする。これは将来、古典軌跡の遅延時間分布を調べたり、半古典量子化つまり古典S行列を求める際に必要な土台となる。§4ではモデルに対する量子力学計算の結果を報告し、重なり共鳴散乱について触れる。

§2 分離曲面理論と衝突過程の位相空間描像

2.1 分離曲面と有効ハミルトニアン 位相空間内の変換Gを考え、物理的空間の力学変数から衝突-振動がより良く分離された新変数 $(\varepsilon, \tau, u, v)$ へ変換する。ここで (ε, τ) は衝突自由度、 (u, v) は振動自由度の正準変数(運動量と座標)を表す。変換Gは最適分離条件 $[\partial H / \partial u]_{u=v=0} = [\partial H / \partial v]_{u=v=0} = 0$ を満足するように決定する。 $u=v=0$ で決まる位相空間内の2次元曲面を分離曲面と呼ぶ。系の運動はこの曲面内の衝突自由度と曲面に独立な方向の振動自由度に近似的に分離される。数学的考察から分離曲面の縦糸は古典軌跡であることがわかる。横糸は境界条件で定まるが、本研究では衝突前の無限遠方で (u, v) がそのまま孤立分子の振動モード変数になるようにする。変数 (ε, τ) には縦糸となる古典軌跡の衝突エネルギーと時間を対応させる。相互作用領域での (u, v) は分離曲面上の各点での (ε, τ) 自由度に独立な基準モードで、その局所振動数を $\Omega_i(\varepsilon, \tau)$ 、振動モードの作用変数を J_i とすると、

$$H = H_{eff} = \varepsilon + \sum \Omega_i(\varepsilon, \tau) J_i + (\text{高次項}) \quad (1)$$

と書け、振動が安定で振幅が充分小さければ作用変数 J_i は衝突の前後で保存される。これは一種の断熱近似である。衝突自由度 (ε, τ) の運動は J_i 毎に上式で定義される有効ハミルトニアン、 H_{eff} 、で近似的に記述できる。 H_{eff} の等高線図を (ε, τ) 平面上で描けば、その等高線がそのまま (ε, τ) 運動の軌跡を表す。共線型 $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ 化学反応の H_{eff} の等高線図の一例を図1に示す。

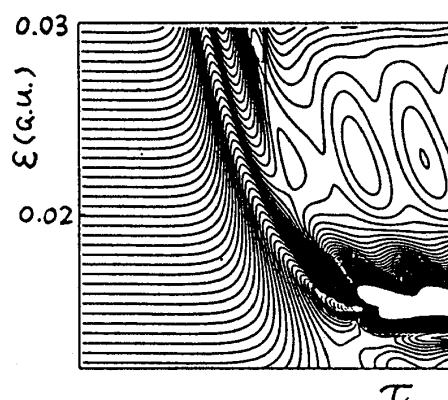


図1 共線型 $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ 化学反応の H_{eff} の等高線図 ($J=1.5$)

2.2. 共鳴散乱と不規則散乱 図1には等高線がループ状になった構造がみられる。このループは軌跡がそこにト

ラップされることを意味する。ループ構造に必ず付随する H_{eff} の鞍点(双曲特異点)では近似的変数分離が破綻する。このループ構造は結合振動子系のポアンカレ断面に現れる共鳴構造と類比的である。双曲特異点に向かう等高線すなわちセパトリクス近傍の古典軌跡群は相互作用領域にトラップされ、衝突後の振動作用を振動の初期位相に対してプロットした励起プロファイルがフラクタルとなり、不規則散乱を起こす[7,8]。 H_{eff} のループ構造=共鳴散乱=不規則散乱という筋書きは振動子系でのポアンカレ断面の共鳴構造=モード間共鳴=局所カオスという筋書きと完全に対応している。

2.3. 不規則散乱出現の条件 H_{eff} にループ構造ができるためには局所振動数が τ の関数として窪みを持つことが本質的で、その場合振動の作用 J がある閾値より大きいとループが現れ、 ε がセパトリクス近傍の或る幅をもつ領域(不安定帯)にあるとき不規則散乱が起こると考えられる。典型的なモデルとして次の系を考えた。

$$H = P^2/(2\mu) + e^{-Q} + (p^2 + \Omega(Q)^2 q^2)/2, \quad (\mu=1) \quad (2)$$

$$\Omega(Q) = 1 - (1/2) \operatorname{sech}(Q/2). \quad (3)$$

この系では $(u, v) = (p, q)$ とすればよく、 Ω がそのまま局所振動数となる。またセパトリクスは $\varepsilon=0$ にできる。実際、不規則散乱が起きるか起こらないかを (ε, J) の組合せについて数値計算で調べ相図を粗描した(図2)。予想通り J には閾値があり、また不安定帯の幅 W は J とともに増加する。

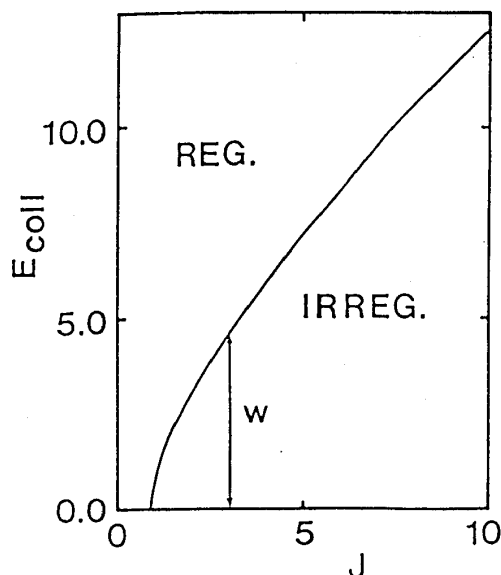


図2 不規則散乱の相図

§3 不規則散乱に内在する規則性

非弾性衝突の不規則散乱は励起プロファイルがフラクタルになることで特徴付けられるが(図3)、そのフラクタル部分は“氷柱”(icicle)構造が無限に折り畳まれた規則的な構造を持つことが数値計算の結果から知られている[5, 6]。本節ではその規則性を理論的に調べる。

前節のモデル(式(2))では(Ω の具体的な数型に拘らず) H_{eff} にループ構造があることと断熱ポテンシャルに窪みがあることが同値であることが示せる。即ち個のモデルの非弾性衝突は図4に描いたような窪みを持った断熱ポテンシャル群の間で起こる非断熱遷移と考えることができる。初期振動作用 J_i で入ってきた古典軌跡は非断熱遷移を起こし振動作用がその初期振動位相 ϕ_i に依存して色々な値をとる。振動作用が閾値 $J_M = H/\Omega(\infty)$ より大きいと軌跡は束縛される。うまくタイミングで振動作用が J_M より小さくなって外に出られるまで軌跡は断熱ポテンシャルの窪みの中を右往左往する。この描像に従って次のような仮定の下で定式化を行った。仮定(1)：非断熱結合は一点 $Q=Q_T$ の上に局在化している、すなわち、

$$d(\ln \Omega)/d\Omega = \lambda \delta(Q_T) \quad (4)$$

但し λ は結合定数、 δ はデルタ関数である。仮定(2)：断熱ポテンシャルは遠方で $\omega J \exp[-\gamma Q]$ のように表せる。定式化の結果は次の通りである。励起プロファイルは n 次($n=0 \sim \infty$)の氷柱の集合であって、 λ の最低次近似で n 次の氷柱は漸化式

$$J_n = J_{n-1} \exp[2\lambda \sin \chi(J_{n-1}) \sin \{2\phi_{n-1} + \text{const.}\}] \quad (5)$$

$$\phi_n = \phi_{n-1} + \chi(J_{n-1}) + \Delta(J_n) \quad (n \geq 1) \quad (6)$$

で与えられる関数 $J_n(\phi_i)$ の $J_n < J_M$ の部分で与えられる。但し $J_0 = J_i$ 、 $\phi_0 = \phi_i + (J_i \text{ できる定数})$ である。 $\chi(, \Delta)$ は Q_T と左(、右)転回点の間での振動位相差である。 Δ は氷柱の付け根($J_n = J_M$ となる点、 n 次の特異点 ϕ_{cn} と呼ぶ)で

$$\Delta(J_n) \sim (J_n - J_M)^{-1/2} \sim |\phi_n - \phi_{cn}|^{-1/2} \quad (7)$$

のように発散する。このため、例えば J_2 は特異点

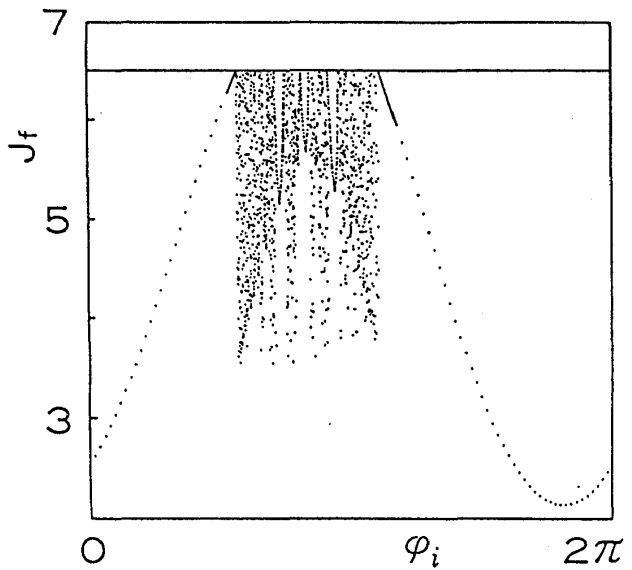


図3 非弾性衝突における

不規則散乱($J_i=5.5$, $E_k=1.0$)の例

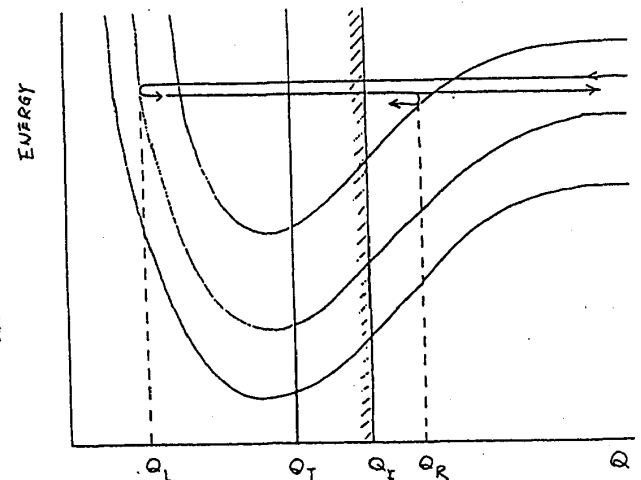


図4 古典不規則散乱をおこす断熱ポテンシャルの模式図

近傍で

$$J_2 \sim J_n \exp[2\lambda \sin \chi \sin\{(\phi_i - \phi_{c1})^{-1/2} \times \text{const.}\}] \quad (8)$$

のような特異性を持ち、激しく振動する。また n 次の特異点は $\phi_{cn}^{(m)} = \text{const.} \times m^{-2} + \phi_{c(n-1)}$ のように $n-1$ 次の特異点に集積する。以上のような氷柱構造が無限の入れ子になり、励起プロファイルにフラクタルが現れる。特異点が生じる為の条件は

$$\ln(E_k/E_v+1) < 2\lambda |\sin \chi(E_k, E_v)| \quad (9)$$

で、これが満たされると一挙に無限個の特異点が出現する。但し E_k 、 E_v はそれぞれ初期衝突および振動エネルギーである。 $\sin \chi$ の関数型は複雑である。 $\sin \chi = 1$ として必要条件を求めると、 $E_k/E_v < \exp(2\lambda) - 1$ が得られる。これは §2 で述べた不安定帯の幅の評価になっている。

§4 量子力学的散乱には何が現れるか

式(2)、(3)のモデルでは量子力学的断熱ポテンシャルも窪みを持つ。すなわち少なくとも量子力学的共鳴散乱は起こるだろう。緊密結合法による量子力学計算を行い、遷移確率を衝突エネルギーの関数としてみるとたしかに孤立した共鳴が見られた。換算質量 μ を100倍したりプランク定数を1/5程度にして古典極限に近づけると共鳴が重なり合って遷移確率の衝突エネルギー依存性は複雑な様相を呈した。また文献[5]の二原子分子と原子の共線型非弾性衝突を模したハミルトニアンを少し簡単化したものは古典不規則散乱を示すが(図3)、同時に量子力学的遷移確率にはエリクソン揺動[9]が見られた(図5)。

このように準束縛状態の密度が大きく、共鳴が激しく重なり合った状況が統計的振舞を引き起こすと予想される。一方、統計的振舞では単分子解離の解離速度が準束縛状態の個性に依存せず状態密度だけで定まる。これは共鳴の幅が状態密度だけで定まることを意味する。すなわち、準束縛状態密度が大きい極限では、準束縛状態密度と共鳴準位幅との間になんらかの相関が現れると考えざるを得ない。実際、共鳴散乱のPano理論に基づく簡単なモデルの考察で、0 次の(束縛状態部分空間と散乱状態部分空間の間の相互作用がない場合の)共鳴位置の間隔が狭くなると、散乱行列の極の位置に“分岐”が発生し、共鳴幅が間隔と共に小さくなることがわかった。

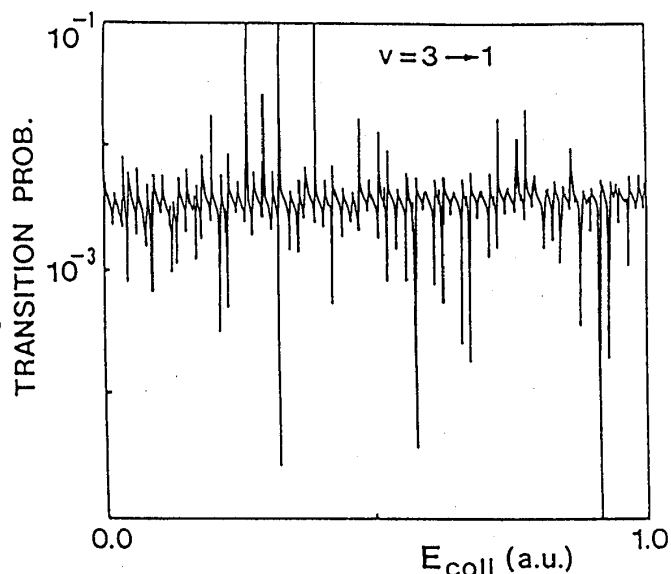


図5 遷移確率の
衝突エネルギー依存性

文献

分子研客員助教授(1989-1990)。現在、Jawaharlal Nehru大学(New Delhi, India)教授。

- [1] H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107 (1935).
- [2] E. Wigner, J. Chem. Phys. 5, 720 (1937).
- [3] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 20, 359 (1952).
- [4] R. D. Levine and R. B. Bernstein "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity" (1987 Oxford Univ. Press). または、土屋荘次編「レーザー化学」第3章 梶本興亜"素反応過程の統計論とダイナミックス" (学会出版センター 1984)。
- [5] L. Gottdiener, Mol. Phys. 29, 1309 (1975).
- [6] D. W. Noid, S. K. Gray and S. A. Rice, J. Chem. Phys. 84, 2649 (1986).
- [7] K. Someda, H. Nakamura, J. Chem. Phys. 94, 4260 (1991).
- [8] C. C. Rankin, W. H. Miller, J. Chem. Phys. 55, 3150 (1971).
- [9] T. Ericsson, Phys. Rev. Letters 5, 430 (1960).