

重なり合った共鳴散乱における共鳴状態の密度と寿命の相関

分子研 染田清彦 中村宏樹

§1. 序

遷移状態理論 [1] あるいは RRKM 理論 [2] に代表される化学反応および単分子解離の統計理論は初期状態と遷移状態の間でミクロカノニカル平衡が実現しているという前提にもとづいている [3]。統計理論がどんな条件下で如何なる経緯で現実と合致するのかを量子力学的視点から基礎づけることがこの研究の目標である。単分子解離過程は、共鳴のある非弾性衝突の後半、つまり励起分子の準束縛状態の崩壊である [4, 5]。また単分子解離の RRKM 理論は励起分子の状態密度が大きいときに成り立つという理解が存在する [4]。そこで本研究では準束縛状態の密度が大きいときに共鳴幅、すなわち解離速度定数がどのような挙動を示すのかを共鳴散乱の Feshbach 理論 [6] の枠内で乱数行列を用いた数値実験によって調べた。

§2. Feshbach 理論の要点

波動関数の空間を準束縛状態の空間 (P 空間) および散乱状態の空間 (Q 空間) に分割する。 P 空間および Q 空間の基底をそれぞれ $|n\rangle$ ($n = 1, \dots, N$) および $|kE\rangle$ ($k = 1, \dots, K$) とする。ただし k はチャンネルを指定する量子数、 E はエネルギーである。 P 空間と Q 空間のあいだの相互作用、 $V_{nk}(E) = \langle n|H|kE\rangle$ 、が準束縛状態の崩壊を引き起こす。行列要素の E 依存性は共鳴現象の本質に関わらないので無視する。散乱状態の表現を適切にとると、行列要素を実数にできる。Feshbach 理論 [6] では有効ハミルトニアン

$$H_{\text{eff}} = E^0 - i\pi V^t V \quad (1)$$

を考える。ただし $(E^0)_{nm} = \langle n|H|m\rangle$ および $(V)_{nk} = V_{nk}$ である。この有効ハミルトニアンの固有値 $\Lambda_\nu = E_\nu - i\Gamma_\nu/2$ の実部が共鳴位置を、虚部が共鳴幅を与える。すなわち Γ_ν が準束縛状態の崩壊速度定数になる。本研究では行列 E^0 が対角、すなわち $(E^0)_{nm} = E_n^0 \delta_{nm}$ となるように基底 $|n\rangle$ を選んでおくとする。相互作用行列要素の大きさが E_n^0 の間隔に比べて小さいとき、共鳴が孤立していると云うが、この場合は最低次の摂動論的取扱が有効である [7]。このとき 0 次の平均幅、つまり平均崩壊速度は

$$\langle \Gamma \rangle = K \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle = \frac{1}{N} \text{Tr} \{ 2\pi V^t V \} \quad (2)$$

となる。ただし $\langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$ は 0 次の平均部分幅で

$$\langle \gamma_{\text{part.}} \rangle = \frac{1}{NK} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^K 2\pi (V_{nk})^2 = \frac{1}{NK} \text{Tr} \{ 2\pi V^t V \} \quad (3)$$

で与えられる。

§3. 乱数行列による数値実験

共鳴が重なったときに何が起こるかを調べるために、乱数を用いて無作為に有効ハミルトニアンを作り、崩壊速度と状態密度および相互作用の大きさの間の相関を調べた。0 次の共鳴位置 $E_n^0 (n = 1, \dots, N)$ は区間 $[0, w]$ に分布する一様乱数とし、一方、相互作用行列要素は区間 $[-v\pi^{-1/2}, v\pi^{-1/2}]$ に分布する一様乱数とした。この場合、 $\langle \gamma_{\text{part.}} \rangle = v^2/3$ となる。有効ハミルトニアンの固有値を数値計算で求め、真の崩壊速度 Γ を得た。制御できるパラメータは、 N (0 次の束縛状態の数)、 w (0 次の束縛状態が分布しているエネルギー領域の幅)、 K (開チャンネルの数)、および v (相互作用の平均的大きさ)、の 4 個である。これらのパラメータを変化させながら Γ の分布の挙動を調べた。その一例を図 1 に示した。図の左端は孤立共鳴の領域である。図の右に行くにしたがって w が減少、すなわち状態密度 $\rho = N/w$ が増加する。 ρ が臨界値 $\rho_c \simeq \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$ に達して共鳴が重なり合うと Γ の分布が分岐する。 Γ の値の小さい方のグループを長寿命枝、大きい方を短寿命枝と呼ぶことにする。短寿命枝に属する状態の数は K 個であることがわかる。 ρ を固定して v を変化させたときの挙動を図 2 に示した。 v が臨界値に達して 0 次の共鳴幅が平均準位間隔よりも大きくなると Γ の分布にやはり分岐が起こる。重なり共鳴領域 ($\rho \gg \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$) の長寿命枝の Γ の平均 $\langle \Gamma \rangle_{\text{long}}$ は

$$\langle \Gamma \rangle_{\text{long}} \propto \frac{1}{v^2} \left(\frac{w}{N} \right)^2 K \propto \frac{1}{\langle \gamma_{\text{part.}} \rangle} \frac{K}{\rho^2} \quad (4)$$

と表される。一方、孤立共鳴領域での平均崩壊速度は (2) で与えられる。このような Γ の平均の挙動は行列要素の確率分布の形に余り敏感には依存しないと考えられる。

状態密度を増加させたときの準束縛状態のスペクトルの移り変わりを図 3 に示した。孤立共鳴領域 ($\rho \ll \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$) ではスペクトルは当然ながら鋭いピークからなっているが (図 3a)、臨界重なり領域 ($\rho \simeq \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$) ではピークは重なり合ってぼやけたスペクトルが見られる (図 3b)。重なり共鳴領域 ($\rho \gg \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$) に入っていくとピークは再び鋭くなるが、今度はバックグラウンドが見られる (図 3c)。ピークが鋭くなるのは長寿命枝の Γ が ρ とともに減少するからである。バックグラウンドは短寿命枝に属する状態である。つまり短寿命枝に属する状態は準束縛状態であると認識できない。重なり共鳴領域では、新たに適切な P' および Q' 空間の分割をとって相互作用 V_{nk} を小さくすれば、長寿命枝が P' 空間の孤立共鳴、短寿命枝が Q' 空間の連続状態に組み込まれるようにできると考えられる。つまり「孤立 $\leftrightarrow$ 重なり」の移行は、例えば「透熱表現 $\leftrightarrow$ 断熱表現」の移り変わりと同じような、「よい $P-Q$ 分割表現」の移り変わりであると解釈できる [8]。

§4. RRKM 理論と重なり共鳴

RRKM 理論 [2, 3] では解離速度は

$$k_{\text{RRKM}} = \frac{1}{h} \frac{K^\ddagger(E)}{\rho(E)} \quad (5)$$

で与えられる。 $K^\ddagger(E)$ は、散乱理論の言葉で云えば、遷移状態での開チャンネルの数である。RRKM 速度式 (5) は遷移状態での解離方向の流束が解離速度であるという前提のもとに導かれる。遷移状態理論の拡張版である variational transition state theory (VTST)[9, 10, 11, 12] では $K^\ddagger(E)$ を評価する位置を分割曲面 (dividing surface) と称するが、この分割曲面をどこに置いても RRKM 速度式 (5) は、トンネル効果がなければ、常に過大評価になることが示される [12]。分割曲面を漸近領域 (解離座標 $\rightarrow \infty$) に置けば、トンネルがあったとしても、RRKM 速度式は過大評価になっていることが示せる。このとき $K^\ddagger(E) = K$ であり §3 の数値実験と比較できる。RRKM 速度式 (5) が予言する Γ の値 $\Gamma_{\text{RRKM}} = \hbar k_{\text{RRKM}}$ を図 2 に示した。たしかに Γ_{RRKM} は平均幅 $\langle \Gamma \rangle$ の上限を与えている。(短寿命枝の状態は準束縛状態ではない。) そして臨界重なり領域で RRKM 速度が実現されている。すなわち、よい $P-Q$ 分割の存在しない臨界重なり領域で統計理論が有効になる。これは §1 冒頭で述べた統計理論の大前提に対応している。一方、VTST では、図 4 に示したような premature recrossing 軌跡 (位相空間内の励起分子の領域を経ずに分割曲面を通過する古典軌跡) の存在が RRKM 速度式が過大評価になる原因になっている。この premature recrossing 軌跡は直接散乱過程に対応する。臨界重なり領域ではスペクトルが、広がった準束縛状態で覆われていて、共鳴過程に対する直接過程の寄与が最小になっており、したがって RRKM 速度式があてはまるようになると解釈できる。

§5 今後の方向

つぎの二つの点が明らかにされるべきである。(i) ρ と $\langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$ の間の相関。現実の分子では ρ と $\langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$ は独立パラメータではなく、 $\rho \simeq \langle \gamma_{\text{part.}} \rangle$ になるようなメカニズムが働いている可能性がある。(ii) Γ の分布とダイナミックスの相関。例えば、 P 空間がカオス系である場合に Γ の状態依存性がなくなることが報告されている [13, 14, 15]。また Γ の分布について実験的および理論的研究がなされている [16, 17, 18, 19]。分子のハミルトニアン、行列要素の確率分布、 Γ の分布の三者の間の関係を明瞭にすることが重要である。

参考文献

- [1] H.Eyring, *J.Chem.Phys.* 3, 107 (1935).
- [2] R.A.Marcus, *J.Chem.Phys.* 20, 359 (1952).
- [3] R.D.Levine and R.B.Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity* (Oxford Univ. Press, 1987).
- [4] O.K.Rice, *J.Phys.Chem.* 65, 1588 (1961).
- [5] F.Mies, *J.Chem.Phys.* 51, 787 (1969) and 51, 798 (1969).
- [6] H.Feshbach, *Annals of Phys.* 5, 357 (1958) and 19, 287 (1962).
- [7] N.F.Mott and H.S.W.Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (3rd ed.), Oxford (1965).
- [8] F.Mies, *Phys.Rev.* 175, 164 (1968).
- [9] D.G.Truhler and B.C.Garrett, *Acc.Chem.Res.* 13, 440 (1980) and *Ann.Rev.Phys.Chem.* 35, 159 (1984).

- [10] W.H.Miller, *J.Chem.Phys.* **61**, 1823 (1974).
- [11] P.Pechukas, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **32**, 159 (1981).
- [12] K.G.Kay, *J.Chem.Phys.* **65**, 3813 (1976).
- [13] A.Waite and W.H.Miller, *J.Chem.Phys.* **73**, 3713 (1980) and **74**, 3910 (1981).
- [14] V.Aquilanti and S.Cavalli, *Chem.Phys.Lett.* **133**, 538 (1987).
- [15] V.Aquilanti, S.Cavalli and G.Gross, *Theor.Chim.Acta* **75**, 33 (1989).
- [16] R.D.Levine, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **92**, 222 (1988).
- [17] W.F.Polik, D.R.Guyer and C.B.Moore, *J.Chem.Phys.* **92**, 3453 (1990).
- [18] W.F.Polik, D.R.Guyer, C.B.Moore and W.H.Miller, *J.Chem.Phys.* **92**, 3471 (1990).
- [19] W.H.Miller, R.Hernandez, C.B.Moore and W.F.Polik, *J.Chem.Phys.* **93**, 5657 (1990).

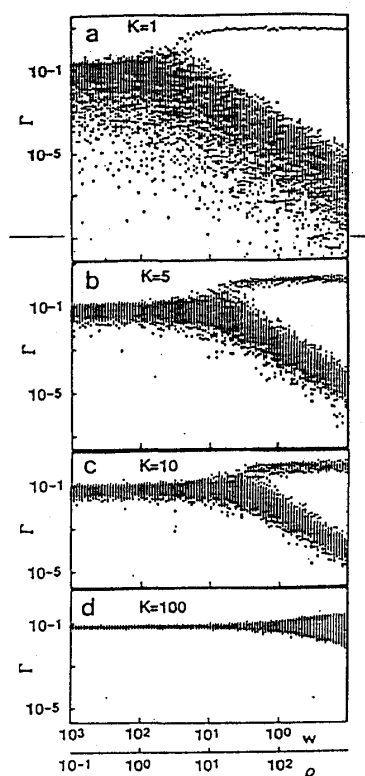


図1 Γ 分布の w 依存性 ($N=100, v=0.5K^{-1/2}$)

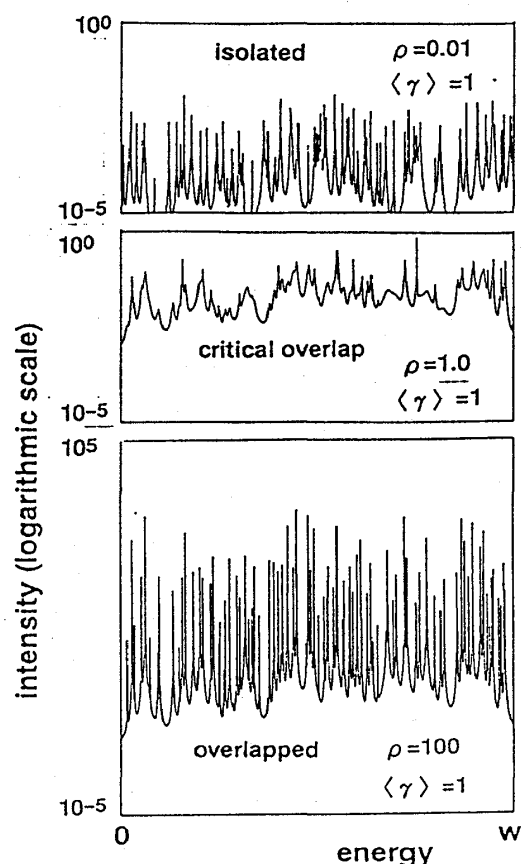


図3 準束縛状態のスペクトル ($N=100, K=5, w=10^4$)

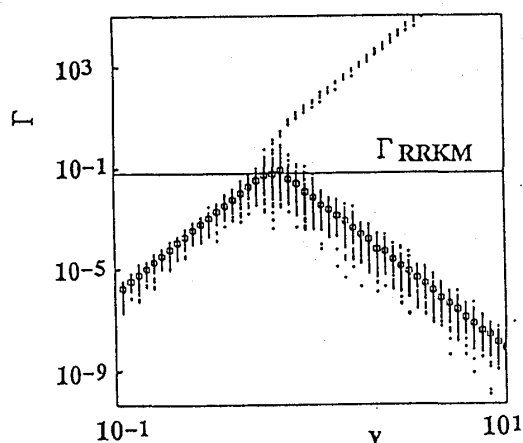


図2 Γ 分布の v 依存性 ($N=100, K=5, w=10$)

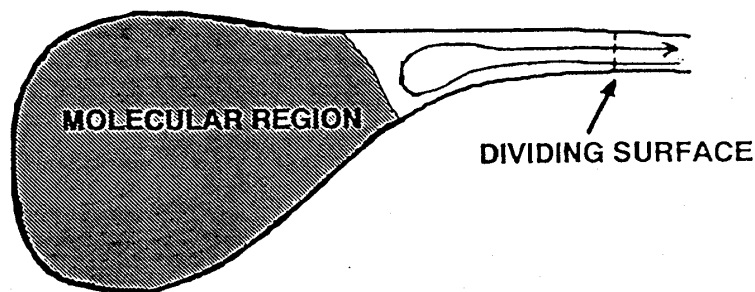


図4 premature recrossing 軌跡