

「遷移状態」とは何か —鞍点の周囲で起こる運動とその制御—

(北海道大学 電子科学研究所) 河合 信之輔、小松崎 民樹

「鞍点」とは、ポテンシャルエネルギーがある方向(≒反応方向)に極大、その他の方向には極小になっている点のことであり、鞍点の近傍で何が起きているかが化学反応の成否を決定する上で第一義的な重要性を持つことが多い。特に、反応物領域と生成物領域を分割し非再交差仮説を満たす面である「遷移状態」は、以下説明する手法により1次の鞍点近傍の摂動展開によって見出せる場合が多い事が知られている。ただし、「遷移状態」は鞍点を通るとは限らず、また多次元相空間内の曲面であり、鞍点と同一視する事は出来ない。

系のエネルギーが鞍点よりも少しだけ高い場合、系の運動を表わす古典ハミルトニアンはテイラー展開の2次までの項に対応して

$$H = \frac{1}{2} p_1^2 - \frac{1}{2} \lambda^2 q_1^2 + \sum_{\ell \geq 2} \left(\frac{1}{2} p_\ell^2 + \frac{1}{2} \omega_\ell^2 q_\ell^2 \right)$$

で近似できる。ここで (q_1, q_2, \dots) は鞍点における基準振動座標、 (p_1, p_2, \dots) は共役運動量であり、係数 λ, ω_ℓ はポテンシャル面の曲率に対応する。この時、反応モード (q_1, p_1) は他のモードと独立に運動し、その軌跡は図1のように与えられる。図から、この場合には集合 $\{q_1=0\}$ が遷移状態の条件を満たすことが分かる。また、図のように斜め方向の座標 $x = (\lambda q_1 + p_1)/\sqrt{2}$ と $\xi = (p_1 - \lambda q_1)/\sqrt{2}$ を導入すると、集合 $\{x=0\}$ および $\{\xi=0\}$ が反応の成否を分けている。以下これらを「反応性境界」と呼ぶ[2]。

系のエネルギーが高くなると、展開の高次の項が効いてくる。これらの項は自由度間の相互作用を発生させ、 (q_1, p_1) はもはや独立には扱えない。ところが特別な座標変換 $(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots) \mapsto (\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{p}_1, \bar{p}_2, \dots)$ を導入すると、 (\bar{q}_1, \bar{p}_1) が他と独立に運動するように出来、 (\bar{q}_1, \bar{p}_1) 面で図1と同様の流れを描くことが見出された[1]。この新しい座標によって、遷移状態が $\{\bar{q}_1=0\}$ 、反応性境界が $\{\bar{x}=0\}$ $\{\bar{\xi}=0\}$ で与えられる。さらにエネルギーが高くなって相互作用が強くなると、遷移状態は見出せないが反応性境界は頑健に存在する場合がある事も知られている[2]。講演では時間があれば、以上の鞍点近傍の相空間構造を応用した反応制御[3]についても紹介する。

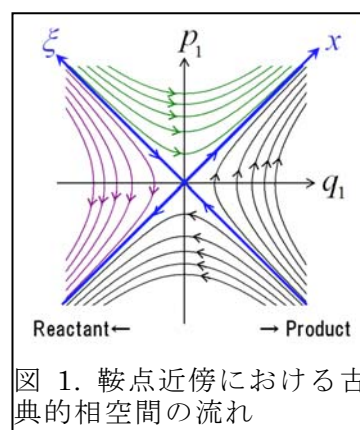


図 1. 鞍点近傍における古典的相空間の流れ

[1] T. Komatsuzaki and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.*, **130**, 143 (2005); T. Komatsuzaki, R. S. Berry, D. M. Leitner Eds., "Advancing Theory for Kinetics and Dynamics of Complex, Many-Dimensional Systems: Clusters and Proteins", *Adv. Chem. Phys.*, **145** (2011)

[2] S. Kawai and T. Komatsuzaki, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 048304 (2010)

[3] S. Kawai *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **126**, 164306 (2007); S. Kawai and T. Komatsuzaki, *J. Chem. Phys.*, **134**, 024317 (2011); S. Kawai and T. Komatsuzaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 854 (2012)