

第11章 反応速度理論：導入

本章の主題は、化学反応速度の微視的理論である。最初に、反応速度を位相空間中の分割面を通過する流束によって定義する。これは、古典論の範囲内で、かつ「特性関数」が既知であるという理想的な条件下で、形式的に厳密である。特性関数とは、個々の古典軌道の落ち着く先が、反応物側と生成物側のどちらであるかを完全に指定する指標である。その定義の通り、特性関数は、位相空間中の古典軌道に関する完全な情報を含んでいることになるので、一般的には現実に得ることは出来ず、何らかの近似を必要とする。最も単純かつ有用な近似が、「非再交差」の仮定であり、結果として従来の変移状態理論 (transition state theory, TST) と同じものを与える。そこで、まず変移状態理論について概観した後で、現代的な微視的導出を示す。後者によれば、正準理論による変移状態理論と小正準理論による RRKM 理論とを統一的に取り扱うことができる。再交差の効果による変移状態理論への補正の理論と計算についても議論する。

11.1 位相空間での定義

自由度 N の反応系から成る古典力学的な位相空間 (p, q) を考える。この位相空間は、 $N - 1$ 次元の超曲面 $f(q) = 0$ で与えられる分割面によって、反応物側と生成物側に分けることが出来るとする。この分割面を通過する位相空間の代表点の流束は、次式で与えられる。

$$F(p, q) = \delta[f(q)] \frac{\partial f(q)}{\partial q} \cdot \frac{p}{m} \quad (11.1)$$

$\delta[f(q)]$ は、流束は分割面上で数えられることを示す。二番目の因子は分割面上の法線ベクトルで、これと速度ベクトル p/m との内積をとることで、分割面に垂直な流束を勘定する。

古典力学では、位相空間における各代表点の未来は決定している。すなわち、ある時刻に位置と運動量 (p, q) が与えられると、未来の軌跡は古典力学の運動方程式によって一意的に決定される。そこで、各点 (p, q) に対し、その軌跡が(問題としている時間スケールにおいて)生成物側と反応物側のどちらに落ち着くかによって、「反応性」または「非反応性」のラベルを付与することが、少なくとも理屈の上では出来るはずである。これにより、特性関数 $\chi(p, q)$ を次の様に定義する。

$$\chi(p, q) = \begin{cases} 1 & \text{(反応性)} \\ 0 & \text{(非反応性)} \end{cases}$$

当然ながら、この関数を位相空間の全領域において決定することは、あらゆる古典軌道に関して完全な情報を得ることに等しいので、一般には不可能である。よって、我々はこの関数に対して何らかの近似を適用する必要がある。次節で議論する遷移状態理論 (transition state theory, TST) は、この目的において最も有用な近似である。だが、我々はまず初めに、より一般的な考え方を示す。

11.1.1 小正準反応速度 $k(E)$

小正準反応速度は次式で定義される。

$$k(E) = \frac{h^{-N} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{h^{-N} \int d\mathbf{p} \int_R d\mathbf{q} \delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]} \quad (11.2)$$

$\delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]$ は、流束がエネルギー E を持つことを示している。分母の積分 $\int_R d\mathbf{q}$ は、反応物側の座標領域に限定されている。これは、反応物の状態密度を表しており、 $\rho_R(E)$ と表すことにする。分子の積分は、 $F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 中の δ 関数のために、実質的には分割面 $f(\mathbf{q}) = 0$ 上に束縛されている。分子にプランク定数 h を掛けたものは無次元となり、積算反応確率という意味を持つ。ここではこれを $N(E)$ と表す。以上により、小正準反応速度は次式のように書き直される。

$$k(E) = \frac{N(E)}{h\rho_R(E)} \quad (11.3)$$

後で式 (11.10) に見るように、この形は RRKM 理論と関係している。RRKM 理論は、特性関数に遷移状態理論の近似 (非再交差の仮定) を適用することにより導かれる。

11.1.2 正準反応速度 $k(T)$

正準反応速度を温度の関数として定義する自然な方法は、小正準反応速度の熱平均

$$k(T) = \frac{1}{Q_R} \int dE k(E) \rho_R(E) e^{-\beta E} \quad (11.4)$$

を取ることであろう。ここで、

$$Q_R \equiv \int dE \rho_R(E) e^{-\beta E}$$

は反応物側の分配関数である。式 (11.2) を用いれば、これは

$$k(T) = \frac{1}{h^N Q_R} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})} F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (11.5)$$

となる。これは、流束 $F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に特性関数 $\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を掛け、ボルツマンの熱因子 $e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}$ に従って位相空間平均を取ったものになっている。

注： 実は、 $k(E)$ と $k(T)$ は共に分割面 $f(q) = 0$ の選び方に依らない。(ただし、もちろん意味のある選び方をする限りにおいてである。) これは、古典力学において分布関数の満たす「リウヴィルの定理」(5.2節)による。それによれば、位相空間における代表点の分布関数は、「非圧縮性」の流体のように振舞い、ある閉じた曲面で囲まれた領域を出入りする正味の流束はゼロとなるからである。よって、任意の二つの分割面 $f_1(q) = 0$ および $f_2(q) = 0$ を考え、それらを反応に関与する領域から十分に遠く離れた所で閉じれば、これら二つの分割面を通る流束は等しくなる*。しかしながら、この分割面への非依存性は、特性関数 $\chi(p, q)$ に近似を導入すると、もはや成り立たなくなる。

11.2 遷移状態理論

既に述べたように、特性関数 $\chi(p, q)$ は、古典軌道に関する完全な情報から導かれるべきものなので、一般的な状況では得ることは出来ない。よって、我々は次のような「遷移状態理論 (TST) の仮定」を導入する。

分割面 $f(q) = 0$ を適切に選ぶことにより、それを通過して生成物側に向かう軌道は全て「反応性」と見なすことができる。あるいは、そのような状況を(近似的に良く)実現するような分割面を選ぶことが可能である。

言い替えると、この仮定に反するような軌道、すなわち分割面を生成物側に向かって一度通過したにもかかわらず、分割面を「再交差」することによって反応物側に戻ってしまうような軌道、は無視できると見なすことに相当する。

11.2.1 モデル

ここで、話を具体的にするために、次のようなモデルを考える。まず、ある一つの反応座標 s とその共役運動量 p_s を選び出すことが出来て、残りの自由度は \mathbf{u} と \mathbf{p}_u で表されるとする。これらの質量も定義されていて、ハミルトニアン中の運動エネルギー項は次式のように分離されていると仮定する。

$$H(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u}) = \frac{p_s^2}{2m_s} + T(\mathbf{p}_u) + V(s, \mathbf{u})$$

ただし、

$$T(\mathbf{p}_u) = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_{u_i}^2}{2m_{u_i}}$$

*ただし、ここでは特性関数 $\chi(p, q)$ が分割面の取り方に依らないことを前提としている。

さらに、分割面は反応座標 s に垂直であり、その原点を通るとする。つまり、分割面は

$$f(s, \mathbf{u}) = s = 0$$

によって定義されたとする。よって、流束 $F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ は

$$F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \delta(s) \frac{p_s}{m_s}$$

となる。以上の設定により、前掲の遷移状態理論の仮定は、特性関数を運動量 p_s に関する階段関数で与えることで、簡潔に表現できることが分かる。

$$\chi(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u}) = \theta(p_s) \quad (11.6)$$

11.2.2 小正準 $k^{\text{TST}}(E)$

まず最初に、小正準条件での反応速度を、遷移状態理論の仮定 (11.6) の下で求めてみよう。式 (11.2) と (11.3) の間で定義された積算反応確率は、次式のようにになる。

$$\begin{aligned} N^\ddagger(E) &= \\ &= \frac{1}{h^{N-1}} \int dp_s \int d\mathbf{p}_u \int ds \int d\mathbf{u} \delta[E - H(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u})] \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \theta(p_s) \\ &= \frac{1}{h^{N-1}} \int_0^\infty dp_s \int d\mathbf{p}_u \int d\mathbf{u} \delta[E - \frac{p_s^2}{2m_s} - T(\mathbf{p}_u) - V(0, \mathbf{u})] \frac{p_s}{m_s} \quad (11.7) \end{aligned}$$

ここで、 $N(E)$ に \ddagger (double-dagger) を付けることで、遷移状態理論の仮定が使われていることを示した。

次に、以下の関係式を利用して、上式の δ 関数を s に関する部分と u に関する部分に分離する。

$$\delta[\dots] = \int d\varepsilon \delta[E - \frac{p_s^2}{2m_s} - \varepsilon - V(0, \mathbf{u}_0)] \delta[\varepsilon - T(\mathbf{p}_u) - V(0, \mathbf{u}) + V(0, \mathbf{u}_0)] \quad (11.8)$$

ここで、 \mathbf{u}_0 は分割面 $s = 0$ 上においてポテンシャルを最小とするような u の値を表す (図 X 参照)。この関係式を利用すれば、

$$\begin{aligned} N^\ddagger(E) &= \int d\varepsilon \left\{ \int_0^\infty dp_s \delta[E - \frac{p_s^2}{2m_s} - \varepsilon - V(0, \mathbf{u}_0)] \frac{p_s}{m_s} \right\} \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{h^{N-1}} \int d\mathbf{p}_u \int d\mathbf{u} \delta[\varepsilon - T(\mathbf{p}_u) - V(0, \mathbf{u}) + V(0, \mathbf{u}_0)] \right\} \quad (11.9) \end{aligned}$$

二行目の中括弧内の積分は、自由度 $(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u)$ に関するエネルギー (ε) 状態密度という明瞭な意味を持っている。ただし、ポテンシャルエネルギーは、分割面 $s = 0$ 上の極小点 $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$ における値 $V(0, \mathbf{u}_0)$ から測るものとする。このエネルギー状態密度を $\rho_{\mathbf{u}}(\varepsilon)$ と表すことにする。また、式 (11.9) 一行目の積分の変数を p_s から $\varepsilon_s \equiv p_s^2/2m_s$ へ変換する。これにより、式 (11.9) は次のようにコンパクトな形にまとまる。

$$\begin{aligned} N^\ddagger(E) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_0^{\infty} d\varepsilon_s \delta[E - \varepsilon_s - \varepsilon - V(0, \mathbf{u}_0)] \rho_{\mathbf{u}}(\varepsilon) \\ &= \int_0^{\infty} d\varepsilon_s \rho_{\mathbf{u}}(E - \varepsilon_s - V(0, \mathbf{u}_0)) \end{aligned}$$

さらに、積分変数を ε_s から $\varepsilon \equiv E - \varepsilon_s - V(0, \mathbf{u}_0)$ へ変換し、ここでのエネルギー状態密度 $\rho_{\mathbf{u}}(\varepsilon)$ は $\varepsilon > 0$ において定義されることに注意すれば、次式を得る。

$$N^\ddagger(E) = \int_0^{E-V(0, \mathbf{u}_0)} d\varepsilon \rho_{\mathbf{u}}(\varepsilon)$$

これは、分割面 (または遷移状態) $s = 0$ 上において、自由度 $(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u)$ が $V(0, \mathbf{u}_0)$ と E の間のエネルギーを持つような、状態数を表している。よって、これは反応座標 s 以外の自由度によるエントロピーの効果を取り入れている。以上より、小正準反応速度は、次式のように表される。

$$k^{\text{TST}}(E) = \frac{N^\ddagger(E)}{h\rho_R(E)} \quad (11.10)$$

これは、反応物領域における状態密度 $\rho_R(E)$ に対する、遷移状態における状態数の割合になっている。これが、小正準反応速度に関するいわゆる RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理論である。この理論の利点は、反応物側と遷移状態という二つの局所的な情報から反応速度を計算できることにある。

11.2.3 正準 $k^{\text{TST}}(T)$ (伝統的な見方)

遷移状態理論の仮定を式 (11.5) に適用することにより、前節の小正準理論を直ちに正準理論へ拡張することが出来る。しかし、それは次節まで取って置くことにして、ここでは比較のために、従来の遷移状態理論についておさらいする。

元々の遷移状態理論は、反応物と中間体である「遷移状態」または「活性錯合体」との間に熱平衡が成立していると仮定することにより導かれた。これには、少なくともその「遷移状態」が良く定義できるものとして存在することを暗黙に必要とするが、それは当初、厳しく疑問視されたことは驚くにあたらないだろう[†]。

[†]1930年代における遷移状態理論の発展と論争に関する興味深いエッセイとして、M. J. Nye, *J. Comp. Chem.* **28**, 98 (2007).

11.2.4 正準 $k^{\text{TST}}(T)$ (現代的な導出)

ここで、先の微視的な動力学モデルに戻る。式 (11.6) で表される遷移状態理論の仮定を、式 (11.5) の正準反応速度に適用する。

$$\begin{aligned}
 k^{\text{TST}}(T) &= \frac{1}{h^N Q_R} \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p}_u \int d\mathbf{u} e^{-\beta H(p_s, s; \mathbf{p}_u, \mathbf{u})} \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \theta(p_s) \\
 &= \frac{1}{Q_R} \left\{ \frac{1}{h} \int_0^\infty dp_s \frac{p_s}{m_s} e^{-\beta p_s^2 / 2m_s} \right\} \left\{ \frac{1}{h^{N-1}} \int d\mathbf{p}_u \int d\mathbf{u} e^{-\beta(T(\mathbf{p}_u) + V(0, \mathbf{u}))} \right\}
 \end{aligned} \tag{11.13}$$

最終行では、反応座標 s に関係する部分と、それに直交する座標 \mathbf{u} に関する部分とに分けて書いた。最初の中括弧内の p_s に関する積分は、容易に実行できて、 $k_B T/h$ となる。二番目の中括弧内の積分は、自由度 $(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u)$ に関する位相空間積分で、 $Q_u^\ddagger e^{-\beta V(0, \mathbf{u}_0)}$ と書き表すことが出来るだろう。ただし、

$$Q_u^\ddagger \equiv \frac{1}{h^{N-1}} \int d\mathbf{p}_u \int d\mathbf{u} e^{-\beta(T(\mathbf{p}_u) + V(0, \mathbf{u}) - V(0, \mathbf{u}_0))}$$

は、自由度 $(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u)$ に関する分配関数で、ポテンシャルエネルギーは遷移状態 $s = 0$ および $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$ の値 $V(0, \mathbf{u}_0)$ から測っている。以上より、直ちに次式を得る。

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_u^\ddagger}{Q_R} e^{-\beta V(0, \mathbf{u}_0)}$$

これは、従来の遷移状態理論の速度式 (11.12) と等価である。ただし、従来の遷移状態理論では、次のような仮定を置いていたことを思い出して欲しい。

- 遷移状態 TS における「活性錯合体」の存在。
- TS と反応物 R との間の熱平衡。

これらとは対照的に、この節での動力学モデルによる導出では、これらの仮定を用いていない。にも関わらず、 $k^{\text{TST}}(T)$ として同じ結果が得られたことは注目に値する。この節で用いられた重要な仮定は、

- ハミルトニアン H において、 $p_s^2/2m_s$ が分離される。
- 分割面 $s = 0$ における遷移状態理論の仮定。すなわち、このモデルでは $\chi = \theta(p_s)$ および $F = \delta(s)(p_s/m_s)$ 。

上の一番目の仮定は、多原子分子については正確には成立たない場合が多いように見える。現実の分子構造とポテンシャルエネルギー面は、一般にはもっと複雑で、ここで仮定したようなモデルハミルトニアンでは必ずしも適切に記述できない。例えば、反応経路が遷移状態近傍で曲がっていて、運動エネルギー項

に対する遠心力効果の形で、反応座標の実効的な質量が影響を受ける。しかしながら、遷移状態近傍の狭い領域における運動のみが反応速度を決定しているような場合には、運動エネルギー項を近似的に分離することも許されるだろう。実際の化学反応速度の解析において、遷移状態理論がしばしば成功して来たのは、このような事情によると考えて良さそうである。

11.3 遷移状態理論を超えて

凝縮相では、反応座標は他の自由度からの摩擦を受ける。よって、系の動力学は複雑になり、反応座標上を正方向と逆方向に押されたり引き戻されたりする。このような、分割面における軌道の「再交差」により、遷移状態理論の中心である「非再交差」の仮定は破綻する。これは、凝縮相でより重要となるであろう。

再交差する軌道の例を図 XX に示した。例 (a) は、遷移状態理論においては反応性であると見なされてしまう。例 (b) は確かに反応性ではあるが、遷移状態理論では二重に勘定されてしまう。同様の考察が例 (c) および (d) にもあてはまり、遷移状態理論は真の反応速度を過大評価することが分かる。遷移状態理論の反応速度と真の反応速度との比

$$k^{\text{exact}} = \kappa \cdot k^{\text{TST}}$$

として定義される補正因子 κ は、「透過係数 (transmission coefficient)」と呼ばれる。本節では、一般化ランジュバン方程式に基づいて摩擦の効果を取り入れることにより透過係数を見積もる Grote-Hynes (GH) 理論の概略を紹介する。次に、より古くからあった Kramers の理論を、GH 理論のランジュバン極限 (摩擦の記憶効果を無視する極限) として議論する。

11.3.1 Grote-Hynes 理論

まず、遷移状態近傍のポテンシャル面は、反応座標 s に沿って逆放物線で近似されるとする。

$$V(s) \cong -\frac{\omega_{b,na}^2}{2} s^2$$

ここで、 $\omega_{b,na}$ はポテンシャル障壁頂上での運動の周波数を表す。これを、「非断熱的障壁周波数」と呼ぶことにする。また、第 10 章の調和熱浴モデルハミルトニアン (10.5) を考える。

$$H = \frac{p_s^2}{2} - \frac{\omega_{b,na}^2}{2} s^2 + \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2} + \frac{\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) + s \sum_i c_i x_i$$

右辺最後の項が、反応座標と熱浴との結合を表す。