

第 3 章

反応速度理論

最初に, 反応速度理論の標準と言える「遷移状態理論 (Transition State Theory, TST)」を, いわゆる活性錯合体と始状態との間の熱平衡を仮定する旧来の見方で導出する*. その後, 微視的な動力学に基づいた理論を展開する. これにより, 正準分布の遷移状態理論と小正準分布の RRKM 理論とを統一的に扱うことができる. 再交差の効果による遷移状態理論への補正についても議論する.

3.1 活性錯合体理論

遷移状態理論は古くは活性錯合体 (activated complex) 理論とも呼ばれた. それは, 反応の中間状態として「活性錯合体」なるものを考え, それと始状態 (反応物) との間に熱平衡が成り立つと仮定する†. 反応物 (reactant) R から遷移状態 TS を経て生成物 (product) P へと向かう次の枠組みを考えよう.



活性錯合体理論では, R と TS の間に前駆平衡 (AN 11.4.2 項) を仮定する. すなわち, R と TS の濃度比が, 反応の進行中も一定に保たれると仮定する.

$$\frac{[TS]}{[R]} = K$$

TS から P への変換の頻度を ν と書くとすると, P の生成速度は次式で与えられる.

$$\frac{d}{dt}[P] = \nu[TS]$$

* 本章では, 学部の物理化学で扱う程度の統計力学 (ボルツマン分布, 分子分配関数) の基礎知識を仮定した. AN 10 章および 12.3 節参照.

† 不安定であるはずの中間状態との間に熱平衡を仮定することが, 当初厳しく批判されたことは驚くに当たらない. 1930 年代における遷移状態理論の発展と論争に関するエッセイがある. M. J. Nye, *J. Comp. Chem.* **28**, 98 (2007).

上の2式を合せて、反応 $R \rightarrow P$ の速度定数 (k^{TST}) を得る.

$$\frac{d}{dt}[P] = k^{\text{TST}}[R], \quad k^{\text{TST}} = \nu K$$

理論の主題は、 ν と K を微視的に考察することにある。遷移状態近傍で、反応座標に沿って長さ δ の小領域を考える。そこでの分配関数として、並進運動の形 (AN 式 (10.16)) を仮定する。

$$q_t = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h} \delta \quad (3.1)$$

ここで、 m は反応座標の並進運動の質量である。遷移状態における他の自由度からの分配関数を Q^\ddagger と書くと、

$$K = \frac{[\text{TS}]}{[R]} = \frac{q_t Q^\ddagger}{Q_R} e^{-E_0/k_B T} \quad (3.2)$$

を得る。(AN 発展問題 12.2) E_0 は TS と R における零点エネルギーの差を表す。 Q_R は、反応物側の分配関数である。

ν については次のように考える。まず、TS における反応座標の速度は、次式の熱平均で得られるとする。

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv} = \left(\frac{2k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

これにより、長さ δ の TS 領域を通過する頻度 ν は、次式で表される。

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\delta} = \frac{1}{\delta} \left(\frac{2k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

以上のように見積もられた q_t , K , ν を用いることにより、次式を得る。

$$\nu K = \frac{2k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-E_0/k_B T}$$

これを速度定数 k^{TST} に等しいとする前に、次の点に注意する。式 (3.1) で反応座標の分配関数を並進運動のもので近似したとき、正方向と逆方向の両方を勘定したことになっている。よって、正反応だけを考慮するには、上で求めた値を半分にする。言い換えると、 q_t から導いた K における [TS] の半分だけが反応に寄与すると考える。結局、反応速度定数は次式で与えられることになる。

$$k^{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_R} e^{-E_0/k_B T} \quad (3.3)$$

k^{TST} の計算に必要なのは Q_R , Q^\ddagger , E_0 の三つであるから、反応物 R と遷移状態 TS の 2 状態における局所的な情報のみとなる。分配関数 Q_R , Q^\ddagger は、反応物と遷移状態における

微視的エネルギー準位で表される。この意味で、式 (3.3) は反応速度定数を統計力学を用いて微視的に表したものになっている。

■導出 2 上の導出は、Eyring により最初に与えられたもの[‡]に近いという点で歴史的意義を見出せるが、分配関数 q_t の導入の際に「長さ δ の小領域」という曖昧な量を導入した点に危うさが残る。以下では (別の危うさを含むとはいえ) 少し違った考え方をを用いることにより、最終的には同じ結果が導かれることを示す。

反応座標の運動は頻度 ν で TS から P へ向かうことから、それに相当する振動数をもつ振動分配関数の形

$$q_\nu = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$

を考える。この ν は、活性錯合体が生成物に分解していく運動に対応しており、それは遅い運動であるとして、次のように近似する。

$$q_\nu \simeq \frac{k_B T}{h\nu} \quad (\nu \simeq 0)$$

これを式 (3.2) における q_t の代りに用いることで、既に導いた式 (3.3) と同じ結果を得る。

■問題 $k_B T/h$ の次元が $1/[\text{時間}]$ であることを示し、300 K での値を計算せよ。

3.2 微視的動力学理論

本節以降は、微視的な動力学に基づいて反応速度を議論する。動力学とは言っても、軌道全体を追うのではなく、遷移状態における局所的な流れの統計平均を考える。導出には古典力学を用いるが、結果の表式が状態密度や分配関数で表されるので、それらを介して量子力学的なエネルギー準位を反映させ得る。(この点は、前節の式 (3.3) も同様である。)

3.2.1 位相空間での定義

自由度 N の反応系につき古典力学的な位相空間 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) を考える。この位相空間を、 $N - 1$ 次元の超曲面 $f(\mathbf{q}) = 0$ で定義される分割面によって反応物側と生成物側に分ける。この分割面を通過する位相空間内の代表点の流束は、次式のように書ける。

$$F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \delta[f(\mathbf{q})] \nabla f(\mathbf{q}) \cdot \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (3.4)$$

[‡] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935).

$\nabla f(\mathbf{q})$ は \mathbf{q} 空間における f の勾配であり, $\delta[f(\mathbf{q})]$ の因子があるために, 分割面上の法線ベクトルになる. これと速度ベクトル \mathbf{p}/m との内積をとることで, 分割面に垂直な流束成分を勘定する.

■問題 上の $F(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ の次元が $1/[\text{時間}]$ であることを示せ.

ヒント: $\delta(x)$ の次元は, x の次元の逆数である. ($\int \delta(x) dx = 1$ だから.)

古典力学では, 位相空間における各代表点の未来は確定している. すなわち, ある時刻に位置と運動量 (\mathbf{p}, \mathbf{q}) が与えられると, 未来の軌跡は運動方程式によって一意的に決定される. そこで, 各点 (\mathbf{p}, \mathbf{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」に分類することが出来るとする. これより, 特性関数 $\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ を次の様に定義する.

$$\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} 1 & (\text{反応性}) \\ 0 & (\text{非反応性}) \end{cases} \quad (3.5)$$

以上の流束と特性関数から, 反応速度定数を次式により計算する.

$$k = \langle F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \rangle \quad (3.6)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は統計平均を表す. 以下では, 温度一定の正準分布とエネルギー一定の小正準分布について考える.

■注意 特性関数 $\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 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. 次節で議論する遷移状態理論は, 最も簡便で有用な近似である.

■補足 有限自由度の孤立系でエネルギーが反応障壁よりも高ければ, 有限時間内で回帰が起きて上記のような分類は出来ないことになってしまう. これはいわゆる「エルゴードの問題」とも関連しているが, ここでは深入りしない. 回帰が起こる時間スケールは, 個々の系の自由度数やそれらの結合の様相に依存する. しかし実際には, 反応系を完全な孤立系とするのは現実的でない. 凝縮相はもちろん, 気相反応でも分子間衝突による緩和が起こる. 現実には, 問題としている時間スケールでは回帰は起こらないと考える.

3.2.2 正準反応速度 $k(T)$

正準集団 (canonical ensemble) すなわち温度 T 一定における統計平均では, 式 (3.6) を位相空間積分

$$k(T) = \frac{1}{Q_R} \frac{1}{h^N} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/k_B T} F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (3.7)$$

とする。 Q_R は反応物側における分配関数であり、

$$Q_R = \frac{1}{h^N} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} e^{-H(\mathbf{p}, \mathbf{q})/k_B T} \quad (3.8)$$

で定義される。積分 $\int_R d\mathbf{q}$ は、反応物側の座標領域に関する積分とする。分母の h^N は結果的にキャンセルするので省略してもよいが、これによって位相空間積分 $\int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p}$ を無次元としている。

3.2.3 小正準反応速度 $k(E)$

小正準 (micro-canonical) 集団すなわちエネルギー E 一定の統計平均は、

$$k(E) = \frac{h^{-N} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})] F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{h^{-N} \int d\mathbf{p} \int_R d\mathbf{q} \delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]} \quad (3.9)$$

で与えられる。 $\delta[E - H(\mathbf{p}, \mathbf{q})]$ により、エネルギーの値を E に拘束している。

上式の分母は反応物側の状態密度を表す[§]。これを $\rho_R(E)$ と書くことにする。上式の分子に Planck 定数 h を掛けたものは無次元となる。これを $N(E)$ と表す。これは積算反応確率と呼ばれる。以上のように意味付けされた量を導入することにより、小正準反応速度は次式のように表される。

$$k(E) = \frac{N(E)}{h\rho_R(E)} \quad (3.10)$$

後で式 (3.22) に見るように、この分子の $N(E)$ に近似を入れたものが RRKM 理論である。

■問題 式 (3.9) の分子に h を掛けたものが無次元となることを説明せよ。

■問題 正準反応速度 $k(T)$ は、小正準反応速度 $k(E)$ の熱平均として、

$$k(T) = \frac{1}{Q_R} \int dE k(E) \rho_R(E) e^{-E/k_B T} \quad (3.11)$$

[§] 量子力学では、エネルギー固有値を E_i として、状態密度は

$$\rho(E)dE = \sum_i \delta(E - E_i)dE$$

で定義される。本文中の $\rho_R(E)$ はこれの古典力学的な対応量であり、量子状態に関する和 \sum_i の代りに位相空間積分 $h^{-N} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p}$ を取っている。

$$Q_R = \int dE \rho_R(E) e^{-E/k_B T}$$

と表せることを示せ.

■補足 $k(E)$ と $k(T)$ は共に分割面の選び方に依らない. これは, 古典力学で位相空間分布関数の満たす「リウヴィル (Liouville) の定理」による. 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, 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. そこで, 2つの分割面を考え, 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, 各々を通る流束は相等しくなる. よって, 反応速度は分割面に依存しない. しかし, このことは $\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に近似を導入すると成り立たなくなる. 実際, 次節で述べる遷移状態理論は $\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ に近似を導入する. このとき生じる分割面への依存性を逆に利用して, 最適な分割面を変分法で探す変分 (Variational) TST という方法もある.

3.3 遷移状態理論

既述のように, 特性関数 $\chi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ 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, 一般的には知ることが出来ない. そこで, 次のような近似を導入する.

分割面 $f(\mathbf{q}) = 0$ 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」であるとする.

上記に反するような軌道, 分割面を生成物側に向って1度通過したにもかかわらず, 反応物側に戻ってしまう (これを「再交差 (recross)」と呼ぶ) ような軌道は無視する. これを「TST 近似」と呼ぶことにする.

3.3.1 モデル

話を具体的にするために次のようなモデルを考える. ある1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, Hamilton 関数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.

$$H(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u}) = \frac{p_s^2}{2m_s} + T(\mathbf{p}_u) + V(s, \mathbf{u}) \quad (3.12)$$

$$T(\mathbf{p}_u) = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{p_{u_i}^2}{2m_{u_i}} \quad (3.13)$$

分割面は次式とする.

$$f(s, \mathbf{u}) = s = 0 \quad (3.14)$$

これは s の原点を通り s 軸に垂直な平面である. このとき流束は

$$F(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u}) = \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \quad (3.15)$$

となる. 以上の設定により, 前掲の TST 近似は次式のように簡潔に表現される.

$$\chi(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u}) = \theta(p_s) \quad (3.16)$$

θ は Heaviside の階段関数である[¶].

3.3.2 正準 $k^{\text{TST}}(T)$

式 (3.16) で表される遷移状態理論の近似を, 式 (3.7) に適用する.

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{1}{h^N Q_R} \int dp_s ds \int d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} e^{-H(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u})/k_B T} \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \theta(p_s) =$$

$$\frac{1}{Q_R} \left\{ \frac{1}{h} \int_0^\infty dp_s \frac{p_s}{m_s} e^{-p_s^2/2m_s k_B T} \right\} \left\{ \frac{1}{h^{N-1}} \int d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} e^{-(T(\mathbf{p}_u) + V(0, \mathbf{u}))/k_B T} \right\} \quad (3.17)$$

最終式では, 反応座標 s に関する部分と, それに直交する座標 \mathbf{u} に関する部分に分けた. 最初の中括弧内の p_s に関する積分は $k_B T/h$ を与える. 2 番目の中括弧内の積分は, 自由度 $(\mathbf{u}, \mathbf{p}_u)$ に関する分配関数を

$$Q_{\mathbf{u}}^\ddagger = \frac{1}{h^{N-1}} \int d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} e^{-(T(\mathbf{p}_u) + V(0, \mathbf{u}) - V(0, \mathbf{u}_0))/k_B T} \quad (3.18)$$

で定義することによって $Q_{\mathbf{u}}^\ddagger e^{-V(0, \mathbf{u}_0)/k_B T}$ と書き表せる. ここで, 分割面 $s = 0$ 上におけるポテンシャル V の最小値として $V(0, \mathbf{u}_0)$ を定義した. よって, $Q_{\mathbf{u}}^\ddagger$ 中のエネルギーは $V(0, \mathbf{u}_0)$ から測っている. 以上より, 最終的に次式を得る.

$$k^{\text{TST}}(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\mathbf{u}}^\ddagger}{Q_R} e^{-V(0, \mathbf{u}_0)/k_B T} \quad (3.19)$$

これは, 活性錯合体理論から導いた式 (3.3) と等価である. ただし, 活性錯合体理論では次のような仮定を置いていた.

- 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

[¶] $x < 0$ のとき $\theta(x) = 0$, $x \geq 0$ のとき $\theta(x) = 1$.

本節の導出では、これらの仮定を用いていない。一方、ここでは以下の2つを仮定している。

- 式 (3.12) の Hamilton 関数において、 $p_s^2/2m_s$ が分離される。
- 分割面 $s = 0$ における遷移状態理論の仮定。式 (3.16) および (3.15)

1 番目の仮定は、現実の分子では正確でない場合もあり得る。例えば、反応経路が遷移状態近傍で曲がっていると、運動エネルギー項に対する遠心力効果として反応座標の実効的質量が影響を受ける^{||}。しかし、遷移状態近傍の狭い領域における運動が反応速度を決定しているのであれば、実効質量の座標依存性を無視することで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。

3.3.3 小正準 $k^{\text{TST}}(E)$

小正準反応速度 $k(E)$ を求めてみよう。まず、式 (3.10) で導入された積算反応確率は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} N^{\ddagger}(E) &= \frac{1}{h^{N-1}} \int dp_s ds \int d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \delta[E - H(p_s, s, \mathbf{p}_u, \mathbf{u})] \delta(s) \frac{p_s}{m_s} \theta(p_s) \\ &= \frac{1}{h^{N-1}} \int_0^\infty dp_s \int d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \delta[E - \frac{p_s^2}{2m_s} - T(\mathbf{p}_u) - V(0, \mathbf{u})] \frac{p_s}{m_s} \quad (3.20) \end{aligned}$$

$N(E)$ に \ddagger (double-dagger) を付けることで、遷移状態理論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 \mathbf{u} に関する部分に分離する。

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

さらに、 $V(0, \mathbf{u}_0)$ を用いて、

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

^{||} 例えば、M. S. Child, *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications* (Clarendon) Chap. 10. 多原子分子の Reaction Path Hamiltonian については、S. Kato and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **73**, 3900 (1980).

** $\delta(x - a) = \int \delta(x - y)\delta(y - a)dy$

とする。これを利用すれば,

$$N^\ddagger(E) = \int d\varepsilon \left\{ \int_0^\infty dp_s \delta\left[E - \frac{p_s^2}{2m_s} - \varepsilon - V(0, \mathbf{u}_0)\right] \frac{p_s}{m_s} \right\} \\ \times \left\{ \frac{1}{h^{N-1}} \int d\mathbf{p}_u d\mathbf{u} \delta[\varepsilon - T(\mathbf{p}_u) - V(0, \mathbf{u}) + V(0, \mathbf{u}_0)] \right\} \quad (3.21)$$

2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状態密度に他ならない。(式 (3.9) 下の $\rho_R(E)$ の定義参照。) ただし、ポテンシャルエネルギーは $V(0, \mathbf{u}_0)$ 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。

次に、式 (3.21) 1行目の積分の変数を p_s から $\varepsilon_s = p_s^2/2m_s$ へ変換する。これにより、式 (3.21) は次のようにコンパクトな形にまとまる。

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

さらに、積分変数を ε_s から $\varepsilon = E - \varepsilon_s - V(0, \mathbf{u}_0)$ へ変換する。 $\rho_{\mathbf{u}}(\varepsilon)$ は $\varepsilon > 0$ において定義されることに注意して積分範囲を変換すれば、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 $s = 0$ 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。

以上より、小正準反応速度は、次式のように表される。

$$k^{\text{TST}}(E) = \frac{N^\ddagger(E)}{h\rho_R(E)} \quad (3.22)$$

このように、エネルギー E での反応速度は、反応物領域の状態密度 $\rho_R(E)$ と、遷移状態における状態数 $N^\ddagger(E)$ との比で表される。これが、いわゆる RRKM(Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) 理論である。