

第 9 章

Kramers-Grote-Hynes 理論

9.1 遷移状態理論を超えて

第 3 章で扱った遷移状態理論の近似は著しい理想化である。多自由度系、特に凝縮系では、反応座標方向の運動は他の自由度からの摩擦を受け、分割面近傍で逆反応方向に引き戻されることもある。これを再交差 (**recrossing**) と呼ぶ。再交差する軌道の例を図 XX に示した。(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。(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。交差の回数が増えた場合も同様に考察すれば、遷移状態理論は一般に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

$$k^{\text{exact}} = \kappa \cdot k^{\text{TST}} \quad (9.1)$$

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。本章では、一般化 Langevin 方程式に基づいて透過係数を見積もる Grote-Hynes (GH) 理論の概略を紹介する。また、旧来の Kramers 理論 (10.6 節で扱う) を、GH 理論の Langevin 極限 (摩擦の記憶効果を無視する極限) として議論する。

9.2 Grote-Hynes 理論

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。

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

ここでは $\omega_{b,\text{na}}$ を非断熱的障壁周波数 (**non-adiabatic barrier frequency**) と呼ぶ (下記注意参照)。式 (8.5) と同様の調和熱浴モデル Hamilton 関数を考える。

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

■注意 $\omega_{b,na}$ を非断熱的と呼ぶ意味は、以下に示す断熱 (adiabatic) 極限との対比による。上の Hamilton 関数で、熱浴座標 x_i のポテンシャルエネルギーに相当する最後の2項は次のように書き換えられる。

$$\sum_i \left[\frac{\omega_i^2}{2} \left(x_i + \frac{c_i}{\omega_i^2} s \right)^2 - \frac{c_i^2}{2\omega_i^2} s^2 \right] \quad (9.2)$$

よって、 s の値を固定したとき、ポテンシャルの最小点は $x_i = -c_i s / \omega_i^2$ で与えられる。 x_i が常にこの値をとると仮定することは、熱浴が s の運動に断熱的に追従して s の各点で最小エネルギーを辿ると仮定することに相当する。これは、電子が核の変位に直ちに適合するとする断熱近似に類似している。この断熱極限では上式 (9.2) の最終項が残り、ポテンシャル $V(s)$ を実効的に

$$-\frac{1}{2} \left(\omega_{b,na}^2 + \sum_i \frac{c_i^2}{\omega_i^2} \right) s^2 = -\frac{1}{2} (\omega_{b,na}^2 + \zeta(0)) s^2 = -\frac{1}{2} \omega_{b,eq}^2 s^2$$

のように変化させることになる。ここで、式 (8.10) を用いた。また、最後の等号で断熱的障壁周波数を

$$\omega_{b,eq}^2 = \omega_{b,na}^2 + \zeta(0) \quad (9.3)$$

で定義した。(添字 eq は、熱浴が常に平衡 (equilibrium) にあることを意味する。) 以下、簡単のため $\omega_{b,eq}$ を単に ω_b と書く。式 (8.12) で述べたように、 $\zeta(0)$ の付加項はポテンシャルの谷底の周波数を減少させる一方、上記のように山頂 (障壁) の周波数を増大させる。

第8章と同様、反応座標 s の動力学は一般化 Langevin 方程式

$$\ddot{s}(t) = \omega_b^2 s(t) - \int_0^t d\tau \zeta(t-\tau) \dot{s}(\tau) + R(t) \quad (9.4)$$

により記述される。これの Laplace 変換は、

$$\lambda^2 \tilde{s}(\lambda) - \lambda s(0) - \dot{s}(0) = \omega_b^2 \tilde{s}(\lambda) - \tilde{\zeta}(\lambda) (\lambda \tilde{s}(\lambda) - s(0)) + \tilde{R}(\lambda)$$

並べ替えると、

$$\tilde{s}(\lambda) = \frac{(\lambda + \tilde{\zeta}(\lambda))s(0) + \dot{s}(0) + \tilde{R}(\lambda)}{\lambda^2 - \omega_b^2 + \lambda \tilde{\zeta}(\lambda)} \quad (9.5)$$

8.8.3 節で見たように、Laplace 逆変換は、次のように書かれる。

$$s(t) = \sum_{i \in \text{poles}} \text{Res}_{\lambda=\lambda_i} e^{\lambda t} \tilde{s}(\lambda)$$

Res は留数、和は $\tilde{s}(\lambda)$ の極について取る。すなわち、

$$\lambda^2 - \omega_b^2 + \lambda \tilde{\zeta}(\lambda) = 0 \quad (9.6)$$

により決まる $\tilde{s}(\lambda)$ の極が、実時間の動力学を決定する。

導出の詳細* は省略するが, 式 (9.6) の解を λ_r とすれば, 式 (9.1) のように反応速度を補正する透過係数が

$$\kappa_{\text{GH}} = \frac{\lambda_r}{\omega_b} = \frac{\omega_b}{\lambda_r + \tilde{\zeta}(\lambda_r)} \quad (9.7)$$

となることを Grote と Hynes は示した. これの物理的な意味については, その Langevin 極限を次節で見た後に再び議論する.

9.3 Langevin 極限 (Kramers 理論)

歴史を遡り, 1941 年の **Kramers 理論** について調べる. ただし, ここでは元論文* の導出ではなく, Grote-Hynes 理論の Langevin 極限を考える. 後の 10.6 節で同じ問題を別の観点から取り上げる. 第 8 章で見たように, 式 (9.4) の Langevin 極限は

$$\ddot{s}(t) = \omega_b^2 s(t) - \zeta \dot{s}(t) + R(t) \quad (9.8)$$

$$\zeta = \int_0^\infty \zeta(\tau) d\tau = \tilde{\zeta}(\lambda = 0) \quad (9.9)$$

であり, Grote-Hynes 方程式 (9.6) は,

$$\lambda^2 + \zeta\lambda - \omega_b^2 = 0 \quad (9.10)$$

という簡単な 2 次方程式になる. $\lambda > 0$ の解をとって†

$$\lambda_r = \frac{-\zeta + \sqrt{\zeta^2 + 4\omega_b^2}}{2} \quad (9.11)$$

を得る. これは, 摩擦の強い極限 $\zeta \gg \omega_b$ で,

$$\lambda_r \simeq \frac{\omega_b^2}{\zeta}$$

となる. したがって, 透過係数の式 (9.7) は

$$\kappa_{\text{KR}} = \frac{\omega_b}{\zeta} \quad (9.12)$$

となる. 一方, 弱い摩擦の極限 $\zeta \ll \omega_b$ では, 式 (9.11) は

$$\lambda_r \simeq \omega_b$$

* 導出については, 原論文 R. F. Grote and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **77**, 3736 (1982) の他, B. J. Gertner, K. Wilson, and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **90**, 3537 (1989), Appendix.

* H. A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1941). 詳細な講義ノートが以下で入手可能. <http://www.chem.vu.nl/~zwan/lectures/kramers.pdf>

† 式 (9.10) は正と負の 2 解を持つ. 負の解は (Laplace 逆変換から見られるように) 速やかに減衰する項を与える. GH 理論では正の解を λ_r に採る.

と近似されるので、式 (9.7) は

$$\kappa \simeq 1$$

を与える。すなわち、摩擦による TST への補正は小さくなる。このように、摩擦の強さ ζ の関数としての透過係数 κ は、小さな摩擦の極限では 1 であり、摩擦が強くなるにつれて ζ の逆数に比例して減衰する。

■補足 元々の Kramers 理論は、分布関数の **Fokker-Planck** 方程式[‡]から導かれた。それによると、上記とは異なり、摩擦の小さい極限では反応速度は摩擦係数に比例することが示された。これは、障壁を越えるためには反応座標が周りの媒質からエネルギーを貰う必要があることを反映している。反応座標にエネルギーを与えるのはランダムな外力だが、その起源は摩擦力と同じく溶媒または媒質の熱運動であるから、溶媒との結合が大き過ぎない場合には、反応はそれによって促進される。しかし、ある臨界点を越えると摩擦は反応を抑制し始める。よって、摩擦係数の関数としての反応速度は、その転回点で極大を持つ。これは、**Kramers 転回 (turn-over)** と呼ばれる。

9.4 Grote-Hynes 理論再考

上の結果をもとに、GH 理論の式 (9.7) の振舞いを考察する。摩擦核の Laplace 変換 $\tilde{\zeta}(\lambda)$ は、一般に λ が大きくなるにつれ減少する。これは、反応座標の運動が速くなると媒質から受ける摩擦は小さくなることを表す。定性的には、速い運動には媒質が追従できない、もしくは媒質が摩擦を及ぼす前にすり抜けてしまうという描像である。よって、障壁周波数 ω_b が大きいときは摩擦が小さくなり、 $\kappa_{\text{GH}} \simeq 1$ となる。これに対し、 ω_b が小さくなるにつれて摩擦の影響は強く出始め、 $\kappa_{\text{GH}} < 1$ となる。

■補足 GH 方程式 (9.6) の左辺を $f(\lambda)$ とおく。 $f(\lambda) = 0$ の解を $\lambda > 0$ で探す。まず、 $f(0) = -\omega_b^2 < 0$ 。また、一般に $\lambda > 0$ において $\tilde{\zeta}(\lambda) > 0$ としてよい[§]ので、 $f(\omega_b) = \omega_b \tilde{\zeta}(\omega_b) > 0$ 。よって $f(\lambda) = 0$ の解は、 $0 < \lambda < \omega_b$ にある。この範囲で $f(\lambda)$ は単調で滑らかとし、そのグラフの曲線を C とする。上述のように、 ω_b が大きいとき $\tilde{\zeta}(\omega_b)$ は小さいので、曲線 C のグラフは下方へシフトし、横軸との交点は $\lambda_r \simeq \omega_b$ に見出される。よって、 $\kappa_{\text{GH}} = \lambda_r / \omega_b \simeq 1$ 。逆に、 ω_b が小さくなるにつれ $\tilde{\zeta}(\omega_b)$ が大きくなるので、曲線 C が上方へシフトし、交点 λ_r は左にずれて $\kappa_{\text{GH}} < 1$ を与える。このように、GH 理論は上段で直感的に述べた定性的振舞いを定量的に記述している。

[‡] Fokker-Planck 方程式については、10.3 節で扱う。

[§] $\zeta(t)$ はランダム力の時間相関関数を温度で割ったもの (揺動散逸定理) なので、 $\zeta(t)$ の Fourier 変換はランダム力のパワースペクトルに比例し (Wiener-Khinchin の定理) その係数は正である。よって、 $\zeta(t)$ を Fourier-cosine 級数で表したときの係数は正であり、その Laplace 変換も $\lambda > 0$ で正となる。例えば、K. Ando, *J. Chem. Phys.* **101**, 2850 (1994)。