

量子古典混合系近似における溶液中の化学反応に 対する量子系の運動方程式

(分子研) ○山田 篤志、岡崎 進

化学反応は二重井戸型ポテンシャル面内において反応物側から生成物側の井戸への遷移であり、この時、両井戸間のトンネル、各井戸内で量子化された振動状態間の振動励起・振動緩和、および零点振動など、核の量子効果が重要である。溶液系においては、溶媒が溶質の二重井戸型ポテンシャル面を大きく変化させ、また溶質とエネルギーの授受を行ない反応を制御している。さて、このような化学反応の描像において反応物状態と生成物状態の化学的性質は大きく異なる。例えばプロトン移動反応の場合、プロトンがドナー原子に結合した状態からアクセプター原子に結合した状態へ移るに伴い、プロトンの位置はもちろん電子状態も大きく変化する。従って溶媒分子は溶質が反応物状態か生成物状態かに応じて異なる軌跡を描く。見方を変えると、溶液中の化学反応における溶質の量子状態は、真空中の反応で記述されるような重ね合わせ状態とは異なり、反応物状態と生成物状態の間にデコヒーレンスが起これると考えることもできる。

このような凝縮系の化学反応において量子効果を取り入れる計算手法として、注目する核の自由度を量子力学的に扱いその他の自由度を古典粒子として取り入れる量子古典混合近似がある。しかし従来の量子古典混合近似によるシミュレーションでは、上に示したような溶質の反応物状態と生成物状態の区別がなされず、その状態間のデコヒーレンスが考慮されてこなかった。

そこで我々は、溶質の反応系において二重井戸型ポテンシャル内に、反応物と生成物、そしてそれらの振動状態、といった化学反応の概念に基づいた量子状態を定義し、量子古典混合近似の枠組においてそれらの状態の時間発展を記述する量子系の運動方程式を構築した。この量子系の運動方程式は系に応じて次の2つで構成されている：電子励起状態が重要となる系 [1] および電子状態が重要でない系に対する運動方程式である。電子励起状態が重要な系に対する運動方程式では、透熱電子状態を用いて反応物状態と生成物状態を定義し、古典溶媒が作るポテンシャル場の影響下で揺らぐそれぞれのポテンシャル井戸の中における振動状態間の遷移を記述する。また電子励起状態が重要でない場合に対しては、電子励起状態を無視した二重井戸型ポテンシャルの中で定義した反応物状態と生成物状態の振動状態間の遷移を記述する。

さらに我々はこの量子系の運動方程式および古典系の運動方程式を用いて量子古典混合系シミュレーションを構築した。ここで計算例において、古典系が量子系から受ける力を記述するための方法として、Surface Hopping 近似を適用した。Surface Hopping 近似は、速いデコヒーレンス局限近似を仮定しており、我々の量子系の運動方程式と組み合わせることにより、溶媒分子は反応系の量子状態を区別しある一つの反応物または生成物の振動状態から力を受ける。この計算方法のメリットは、反応物と生成物という化学的に明らかに異なる状態間にデコヒーレンスの効果を取り入れられることに加え、解析に適した明快な化学反応の描像を与えることである。

図1および図2に電子励起状態を無視した方法を用いた2つの計算例を示す。溶質はドナー原子 D 、量子化した原子 Q 、およびアクセプター原子 A から成り、 Q が D 側から A 側へ移動する反応の1次元モデル系である。周囲に255個の水分子を配置し周期境界条件を与え、温度を300Kに制御したNVTアンサンブルのシミュレーションを行なった。図1と図2は、反応物の振動エネルギー(細い点線)、生成物の振動エネルギー(細い実線)、およびSurface Hopping法により指定された量子状態(太い実線)の時間発展を表す。

図1に Q がプロトンであるプロトン移動反応の計算例を示す。19.06 ps にトンネル効果によりプロトンが高いポテンシャルバリアを通り抜けて生成物状態の第一振動励起状態に移った。この時、溶質-溶媒相互作用が大きく変化し溶媒和ダイナミクスが起こり生成物側が安定化され、その後振動緩和が起きて生成物側の振動基底状態に落ち着き反応が完了した。

図2に Q が10g/molの粒子である場合の反応の計算例を示す。142.2 ps に粒子 Q は振動励起により反応物側の振動基底状態から第一振動励起状態へ移り、その後142.3 ps にゆらぎの中で反応物側と生成物側のポテンシャル井戸が同程度の高さになったとき、粒子 Q は生成物側の第一励起状態へ移り反応が起こった。最後に振動緩和が起きて生成物の振動基底状態に安定化された。この反応では振動励起によりポテンシャルバリアを越える反応であり、熱活性による化学反応を示している。

図1: トンネル移動による反応

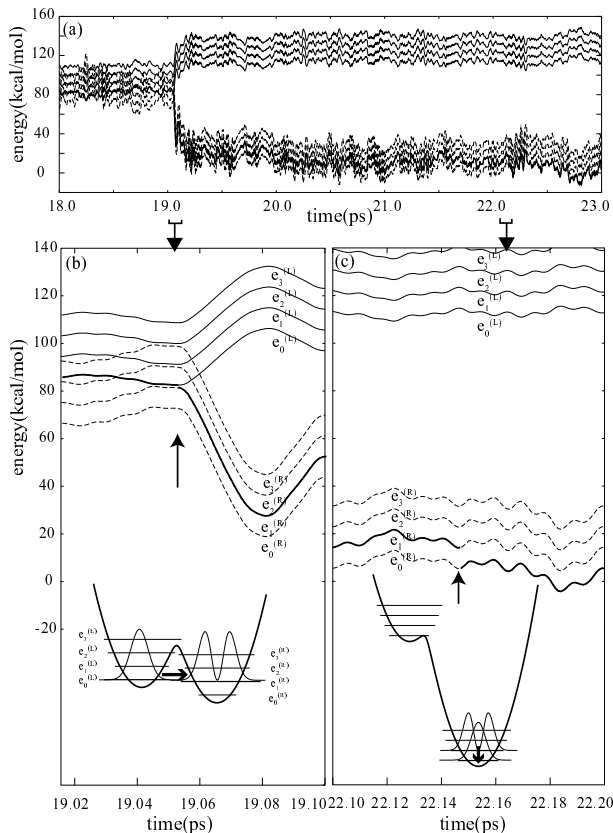
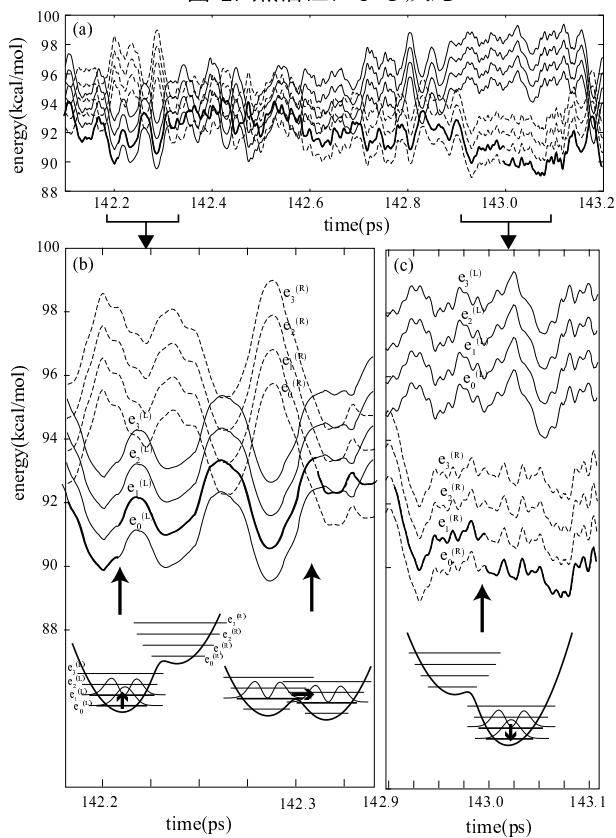


図2: 熱活性による反応



[1] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (2006)