

プロトン移動における振動緩和に対する 準量子的理論の開発と応用

(京大院・理) ○城塚 達也、安藤 耕司

【序】 プロトン移動反応は化学や生物学の広範な分野で重要な素過程だが、分子レベルでの詳細な機構は良く分かっていない場合が多い。水素結合やプロトン移動の記述においては、プロトンの量子性を適切に考慮することが重要であるが現実的な分子シミュレーションを行うには多くの技術的問題がある。例えば、動的な現象の解析に広く用いられている分子動力学計算では水素原子のような軽い核に対する量子効果が全く無視されてしまうので、プロトン移動の正しい反応メカニズムの描像が得られない。また、溶液中における振動エネルギー緩和は分子間・分子内の微視的なカップリングと密接に関連するので詳細に解析する必要がある。

そこで、本研究の目的は、準量子的時間依存ハートリー(semiquantal time-dependent Hartree、以下SQTDH) 法[1]という新手法を用いて核の量子性を適切に取り入れながら、凝縮系のプロトン移動における振動緩和のダイナミクスを理論的・数值的に解析することである。SQTDH法の特色は、量子波束の中心 s に加えて広がりを表す自由度 ρ を含めて位相空間を拡張することにより、量子効果を取り入れる点にある。また、SQTDH法を用いると古典的な一般化ランジュバン方程式 (Generalized Langevin Equation、以下GLE) に量子効果を取り入れて準量子的な一般化ランジュバン方程式 (Semiquantal Generalized Langevin Equation、以下SQGLE) を導くことができる。

【手法】 本研究では、SQGLE、量子的な一般化レッドフィールド方程式 (Generalized Redfield Equation、以下GRE)、GLEの3つを比較することにより振動緩和ダイナミクスを解析する。ここでは、GREはConvolution-less量子マスター方程式 (Partially time ordering prescription; POP) [2]を指すものとし、2準位系 (Two-level system; TLS) を時刻 $t=0$ において励起する。解析方法としては、調和ポテンシャル、モースポテンシャル、二重井戸ポテンシャルに対して、ポピュレーションとエネルギーの時間領域における緩和を比較する。初期条件は波束の中心と幅の自由度にそれぞれ $\hbar\omega$ 、 $\hbar\omega/2$ を与える。また、熱浴のスペクトル密度を3つの方程式に対してドルーデ (デバイ) 型で統一することにより系の振動緩和のみを比較する。

【結果】 まず、調和ポテンシャルに対するポピュレーション・エネルギー振動緩和を図1に示す。ここで、GREに関してはシミュレーションから得られたポピュレーションに対応するエネルギーをプロットし、振動周波数を 3616cm^{-1} とする。これから、縦緩和時間 T_1 はSQGLE、GRE、GLEのいずれも約 150 fs となった。

Baderらは調和ポテンシャルに対する縦緩和時間 T_1 は調和振動子熱浴を仮定した場合に量子と古典が一致することを示した[2]。これを考慮する

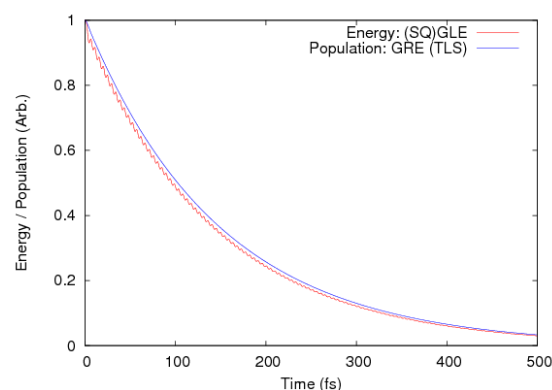


図 1. 調和ポテンシャルに対するポピュレーション・エネルギー振動緩和

と、図1において3つの縦緩和時間がほぼ一致したことにより、SQTDH法の調和ポテンシャルに対する妥当性が示された。これはSQTDH法がガウス型波束を仮定していることから推測できる。

次に、モースポテンシャルに対するポピュレーション・エネルギー振動緩和を図2に示す。振動エネルギーやその他のパラメーターは図1と同じで、縦緩和時間 T_1 もほぼ同じとなった。

モースポテンシャルに対する3つの縦緩和時間がほぼ一致したことにより、SQTDH法の非調和ポテンシャルに対する妥当性が示された。

最後に、二重井戸ポテンシャルに対するSQTDH法により拡張されたポテンシャル面とその上での波束の挙動を図3、4にそれぞれ示す。

ここで、用いた二重井戸ポテンシャルはHCl水溶液などで見られる断熱的なプロトン移動[3]を想定して、古典的な粒子は越えられないがゼロ点振動エネルギーに近いポテンシャル障壁としている。

この結果から、SQTDH法はプロトン移動を適切に記述できることがわかった。さらに、断熱的なプロトン移動の挙動として、プロトンがポテンシャル障壁を超える時に波束が広がっているという描像が得られた。

本発表では、これらの詳細な解析と共にプロトン移動の同位体効果についても議論する予定である。また、HF水溶液中などにみられる赤外レーザーに誘起されたプロトン移動[4]と振動緩和の協奏も興味深く、発表予定である。

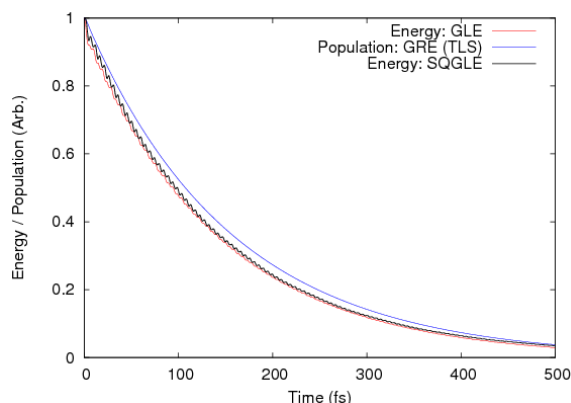


図2. モースポテンシャルに対するポピュレーション・エネルギー振動緩和

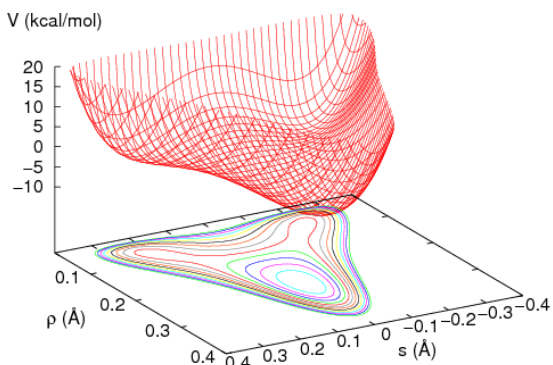


図3. 二重井戸ポテンシャルに対する拡張されたポテンシャル面。

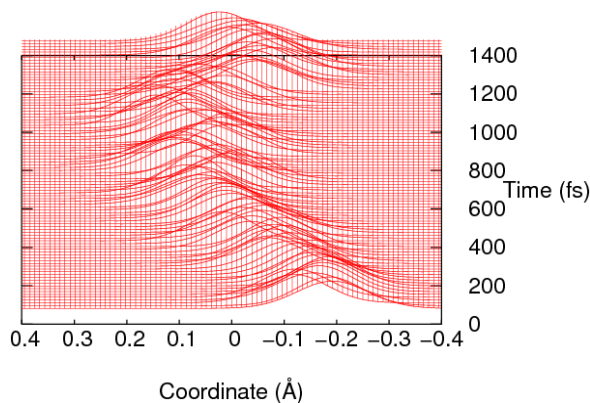


図4. 二重井戸ポテンシャルに対する波束の挙動。

【参考文献】

- [1] K. Ando, *J. Chem. Phys.* **121**, 7136 (2004).
- [2] V. May and O. Kuhn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Wiley, Berlin, 2000).
- [3] J. S. Bader and B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **100**, 8539, (1994).
- [4] K. Ando and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10464, (1997).