

3P117

核を量子化した量子古典混合系シミュレーションによる

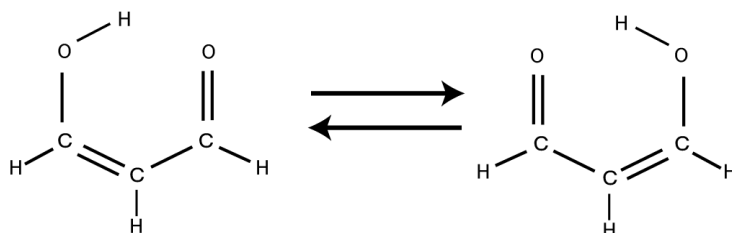
凝縮系中のプロトン移動反応のためのポテンシャルモデル

(名大工)○山田 篤志、岡崎 進

プロトン移動反応ではプロトンの質量が軽いため、反応物と生成物のポテンシャル間のトンネル移動や、両ポテンシャル内で量子化された零点振動、および振動状態間の振動励起、振動緩和など核の量子性が顕著にあらわれる。溶液中においては、溶媒が溶質の反応ポテンシャル面を大きく変化させるとともに溶質とエネルギーの授受を行ない反応に大きな影響を与える。

このような系を念頭に置きながらこれまでに我々は凝縮系中の化学反応において、反応に重要な自由度を量子化し他の自由度を古典で扱う量子古典混合系近似に基づく方法論の枠組みの中で、反応物状態と生成物状態間のデコヒーレンスを考慮したMDシミュレーションの計算手法を開発してきた^{1,2}。本発表では、この手法をプロトン移動反応の実在系に展開するためのポテンシャルモデルを提案する。ここでは溶液中のマロンアルデヒド(下図)を例としてポテンシャルモデルを構築する。

マロンアルデヒドは絶対零度の気相中において、分子内プロトン移動反応のモデル系としてこれまでに数多くの理論的研究がなされてきた。これらの研究によれば、プロトン移動反応はプロトンのみならず重原子の変位をも伴う多次元のトンネル機構であることが示されている。溶液中における常温のマロンアルデヒドの反応機構は、溶媒分子との相互作用と熱揺らぎの影響により、トンネル過程のみならず熱活性過程による反応機構も考慮に入れる必要があり、絶対零度の気相中での振る舞いとは大きく異なると予想される。溶液中の反応を計算するためには、マロンアルデヒドの多次元ポテン



シヤル曲面上³で量子力学的波束の時間発展を追うのが望ましいが、計算コストの面から困難である。

そこで我々は現時点の段階において、マロンアルデヒドの多自由度ポテンシャル曲面を有効1次元ポテンシャル曲線とその他の自由度に分けて近似する。一方、溶媒分子は古典的に扱う。古典溶媒分子からマロンアルデヒドへの相互作用については、グリッドに区切った各 \mathbf{q} 座標に対応したマロンアルデヒドの構造と溶媒分子との間の相互作用エネルギーを、LJ・クーロンポテンシャルからそれぞれの \mathbf{q} に対して計算し、その相互作用によるポテンシャル場をマロンアルデヒドの有効ポテンシャル面に加える。量子系のハミルトニアンに溶媒分子による相互作用ポテンシャル場を毎ステップ取り入れることで溶媒の影響を反応ダイナミクスに反映させる。

当日は本ポテンシャルモデルの詳細について述べる。

Reference

1. Atsushi Yamada and Susumu Okazaki , “A Surface Hopping Method for Chemical Reaction Dynamics in Solution Described by Diabatic Representation: An Analysis of Tunneling and Thermal Activation.”, *J. Chem. Phys.***124** (2006) 094110(11pages)
2. Atsushi Yamada and Susumu Okazaki, "Quantum Equation of Motion for Chemical Reaction Systems on an Adiabatic Double-well Potential Surface in Solution based on the Framework of Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics", *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 044507(8pages)
3. Kiyoshi Yagi, Tetsuya Taketsugu and Kimihiko Hirao, “Generation of full-dimensional potential energy surface of intramolecular hydrogen atom transfer in malonaldehyde and tunneling dynamics”, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 10647-10655