

## 化学反応における量子論的確率過程と反応経路の概念 との関係についての理論的研究

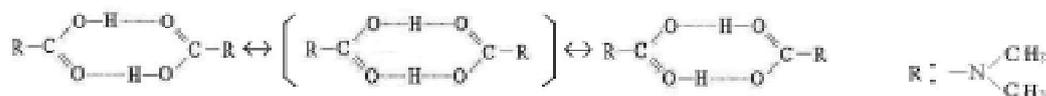
(名工大院工) ○志田 典弘、石川 博敏

**【序】** 反応経路とそれに基づく概念は、化学反応を簡便に記述する方法としてこれまで広く使われてきた。この方法は、化学反応を“反応系”→“遷移状態”→“生成系”を通る1本の経路として記述する方法であり、簡便且つ直感的で大変理解もしやすい。しかしながら本当の化学反応ダイナミクスは、多次元の量子論的確率過程として記述されるべきものである。この問題は、量子効果の大きな水素原子等の軽原子が関与した反応や、複数の分岐する経路が存在する複雑な反応等の場合に特に重要となる。しかしながら化学反応に関与する全ての自由度を明示的に取り扱い、精密な量子論的確率過程を理論的に取り扱う事は事実上不可能である。現在、このような問題には、おおよそ2つの方向から研究が進められている。一つは、*ab initio* 分子動力学法のように、逐次電子状態の計算を行いながら直接的に原子核の運動方程式を解いて行く方法である。しかしながらこの方法では、膨大となる計算量を節約するため個々の電子状態の計算を簡略化する事が通常行なわれるため、電子励起状態のような複雑な電子状態が関与する化学反応には不適當である。またこの方法では、原子核の運動は古典的に取り扱われているため、本質的に量子論的確率過程は記述できない。もう一つは、一次元の反応経路を多次元の反応曲面に拡張し、その中で化学反応を記述するという方法である。この方法では、上述の方法での問題点は回避されるが、多次元として取り扱う事ができる次元数は高々～4次元程度が限界であり、この中に多次元の量子論的確率過程を記述するのに十分な自由度が含まれているのかと言う疑問が残る。また反応経路との場合とは異なり、反応曲面の一般的な定義法は現在まで確立していない。

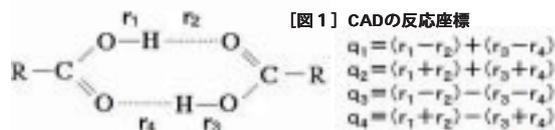
我々は昨年の本討論会で、必要最低限の次元数で数学的にも明確に定義でき、且つ膨大の数値計算量も必要としない新しい規範に基づく反応曲面の定義法を提案し、アザイントールー1 水和物の電子励起状態における2重水素移動反応等の幾つかのテスト計算の結果を報告した。この報告では、我々の方法で定義した2次元の反応曲面による反応ダイナミクスの計算が、従来使われて来た内部座標に基づく4次元の反応曲面での計算結果と良く一致するという事を示した。しかしながらアザイントールー1 水和物にはこれ以外にも沢山の自由度があり、また比較に用いた指標も時間依存の波動関数の形状や局所的な期待値という視覚的或いは直感的なものであった。

そこで本研究では、化学反応における多次元の量子論的確率過程の定量的な描像を掴むために、アザイントールー1 水和物よりも自由度が少ないカルバミンサン2量体の電子基底状態の2重水素移動反応に着目し、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) のいろいろな場所に人工的なエネルギー障壁を置く事で、反応ダイナミクスがどのように変化するかを調べた。

**【方法】** カルバミンサン2量体 (CAD) は、ギ酸2量体(FAD)の両端の水素をアミノ基で置換した分子で、対称的な2重水素移動反応を起こす事が知られているが、反応障壁は FAD よりもかなり小さく(～5 kcal/mol)、鮮明な量子効果や多次元効果の影響が期待される；



本研究では、まず図2のように化学反応を記述するために4個の対称座標を用い他の自由度は逐次エネルギーが最低になるように最適化する規範で反応曲面を定義した;

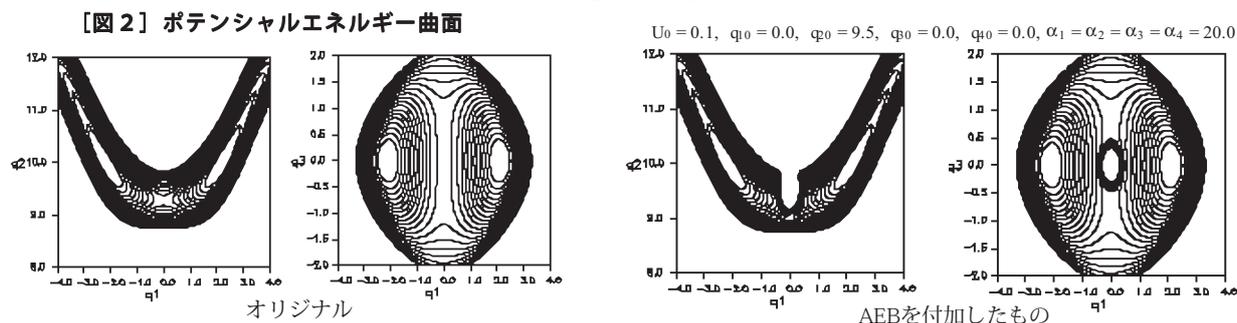


次にこの4次元の反応曲面上の運動に対応した Hamiltonian を定義し、その量子力学的固有解を下から約 10000 個計算した。反応曲面上の PES の計算には MP2 法を用い、固有解の計算には、MCSCF 法的な基底関数展開法を用いた。次にこれら定常解の擬似的な完全系で展開する事により、任意の初期波動関数に対応した時間依存の波動関数を解析的に求めた。また2つの水素移動の非同期性を凍結した場合の量子論的確率過程を調べるために、 $q_3=0, q_4=0$  とした2次元の反応曲面で同等の計算を行なった。

最後に反応曲面上の PES に、以下の式で与えられるような人工的なエネルギー障壁 (AEB) を加え同等の計算を行なった。この場合  $U_0$  を適当に選ぶと  $q_0$  付近の領域はポテンシャルエネルギーが高くなり、波動関数がほとんど確率振幅を持たなくなるはずである;

$$U(q_1, q_2, q_3, q_4) = U_0 \prod_k \exp(-\alpha_k (q_k - q_{k0})^2) \quad (1)$$

【結果と考察】得られた結果の一部を示す。図2は、オリジナルの PES と AEB を加えた時の PES である。なおこの AEB は、同期的な反応経路を潰す目的で置いたものである。



AEB を付加する事により、最短距離 ( $q_3=0, q_4=0$ ) を通る2つの水素移動の同期的な経路が完全に遮断されている事が解る。表1は、このような PES を用いて計算した反転二準位分裂 (TS) である。表1には、非同期的な運動を凍結した2次元の結果ものせてある。

|                    | (cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|---------------------|
| オリジナルPES           | 57.3                |
| AEBを付加 (同期的な経路を遮断) | 30.3                |
| 2次元 (非同期的な経路を凍結)   | 29.1                |

表1から、オリジナルの PES から計算された TS を再現するためには、同期、非同期の運動に対応した両方の自由度が必要な事、つまり本質的に多次元効果が重要な事が解った。講演では、これ以外にもいろいろな場所に AEB を置いた計算や時間依存の波動関数についても報告する。