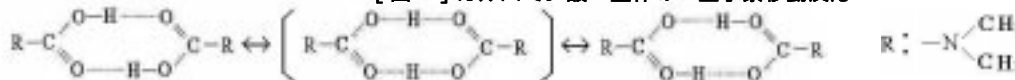


化学反応とポテンシャルエネルギー曲面の トポロジーについての理論的研究

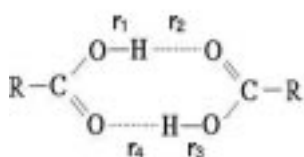
(名工大院工) 志田 典弘、石川 博敏

【背景・目的】我々は昨年の本討論会で、カルバミン酸 2 量体 (CAD) の 2 重水素移動反応 (図 1) に関する量子ダイナミクスの結果を報告した。

【図 1】カルバミン酸 2 量体の 2 重水素移動反応



この系では、水素結合を有する 2 つの水素がそれぞれ反対側のカルバミン酸側へ移動する。そこで我々は、この系に対して内部座標 ($q_1 \sim q_4$) を用いた最小エネルギー曲面で 4 次元の反応曲面 (図 2) を定義し、時間依存の Schrödinger 方程式を解く事により、その反応ダイナミクスを詳細に解析した。



【図 2】内部座標

$$\begin{aligned} q_1 &= (r_1 - r_2) + (r_3 - r_4) \\ q_2 &= (r_1 + r_2) + (r_3 + r_4) \\ q_3 &= (r_1 - r_2) - (r_3 - r_4) \\ q_4 &= (r_1 + r_2) - (r_3 + r_4) \end{aligned}$$

【図 3】PES

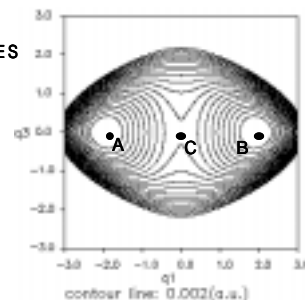


図 3 は、この反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を q_1, q_3 の関数として表したものである。ここで座標 q_1 は水素移動全体の進行度を表し、座標 q_3 は 2 つの水素移動の非同期性を表している。また図中の A, B はそれぞれ反応系と生成系に対応した 2 つの局所安定点を表し、C は鞍部点として定義される遷移状態を表している。これら 3 点は $q_3=0$ の直線上に並んでいるが、これらを直線的に結んだ A-C-B の経路は、2 つの水素が同期しながら反対側に移動する反応経路に対応する。PES にはこれ以外の停留点は存在せず、伝統的な反応経路の解釈では、この経路が CAD の唯一の反応経路と見なされる。図 4 は、左側の局所安定点に局在化した量子波束の時間発展の様子である。これは、量子論に基づく実際の反応ダイナミクスに対応する。

【図 4】波束の時間発展

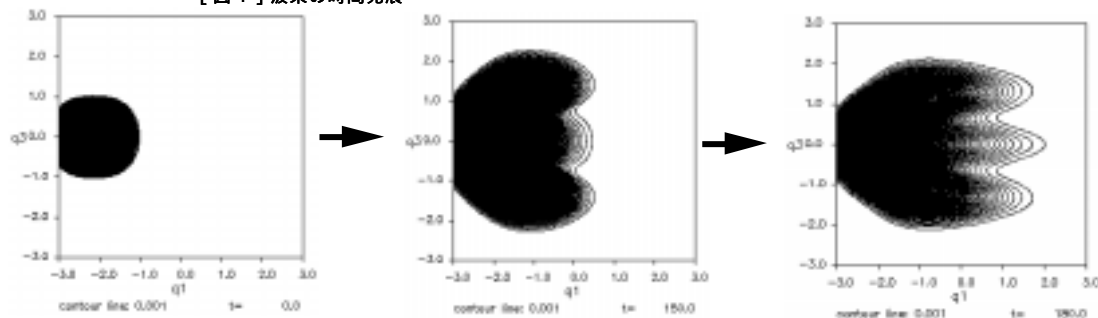


図 4 を見ると、量子波束が伝播する様子より、 $q_3=0$ の直線上の経路以外にも $q_3=\pm 1.5$ 付近を経

由する2種類の異なる反応経路がある事が見てとれる。しかしながらこれら2本の新しい反応経路は、これまでの反応経路の概念からは説明できない。そこで本研究では、これら2本の新しい反応経路の詳細や由来について検討し、それをポテンシャル曲面の一般的な形状と結び付けて検討した。

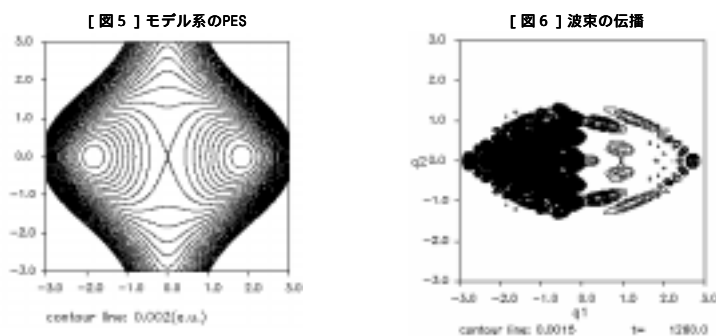
【モデル系】我々は、このように異なる3箇所より量子波束が伝播するダイナミクスの由来が、図3のような q_1, q_3 の PES の形状によるものと推測した。そこでこの問題を単純化し、以下のようモデル系を考え、CAD の時と同等の解析を行った。

$$\hat{H}(q_1, q_2) = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right) + V(q_1, q_2)$$

$$V(q_1, q_2) = \sum_i C_i q_1^{l_i} q_2^{m_i}$$

| i | l_i | m_i | C_i |
|-----|-------|-------|-----------|
| 1 | 0 | 2 | 0.001195 |
| 2 | 2 | 0 | -0.010111 |
| 3 | 2 | 2 | 0.042604 |
| 4 | 4 | 0 | 0.001470 |

図5は、このモデル系の PES を表したものであり、定性的には図3と同じ2極小を持つ形状の PES である事がわかる。図6は、この系における量子波束の時間発展のスナップショットである。図4と同じように $q_3=0$ と $q_3=\pm 1.0$ 付近の異なる3箇所より量子波束が伝播している様子がわかる。特にこのモデル系では、 $q_3=0$ の経路よりも $q_3=\pm 1.0$ 付近を回り込む経路の方が優勢となる。



【考察】我々は、このような経路が出現する理由を次のように考えた。図5は2極小型の PES だが、座標原点から離れるにつれ2極小型が次第に歪んで行く。そして q_1 や q_3 が大きな領域では、単極小型の PES の形状となる(図7)。その結果、2極小型の PES を通る直線的な経路($q_3=0$)と、単極小型の部分に相当する $q_3=\pm 1.0$ 付近を回り込む経路が出現すると考えた。更に我々は、図7の境界線を数学的に定義する一つ方法として、図8のような PES の変曲線(ヘッセ行列の固有値が0となる点を結んだ閉曲線)を考案した。



講演では、このような考え方と反応経路との対応について、数値計算の結果を含め詳細に報告する。