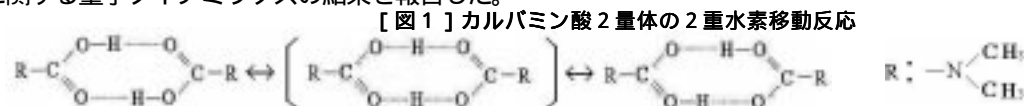


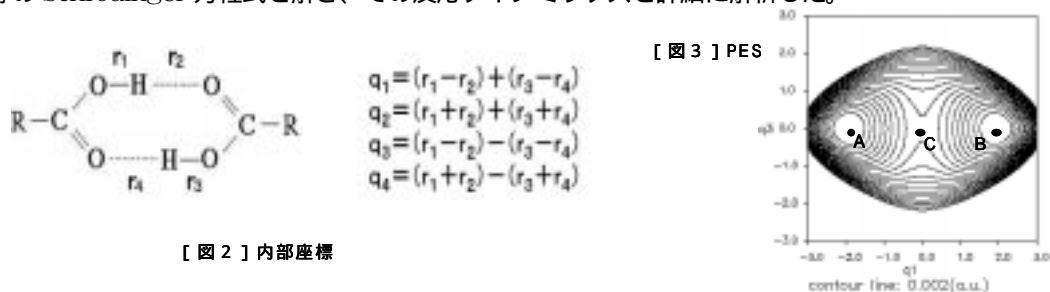
化学反応におけるポテンシャルエネルギー曲面 の記述とモデル化

(名工大院工) 志田 典弘、石川 博敏

【背景・目的】我々は過去2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。



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方程式を解き、その反応ダイナミクスを詳細に解析した。



【図3】PES

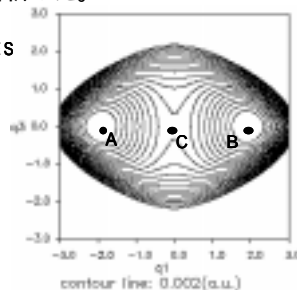


図3は、この反応曲面上のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を q_1, q_3 の関数として表したものである。ここで座標 q_1 は水素移動全体の進行度を表し、座標 q_3 は2つの水素移動の非同期性を表している。また図中の A, B はそれぞれ反応系と生成系に対応した2つの局所安定点を表し、C は鞍部点として定義される遷移状態を表している。これら3点は $q_3=0$ の直線上に並んでいるが、これらを直線的に結んだ A-C-B の経路は、2つの水素が同期しながら反対側に移動する反応経路に対応する。図4は、左側の局所安定点に局在化した量子波束の時間発展の様子である。これは、量子論に基づく実際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

【図4】波束の時間発展

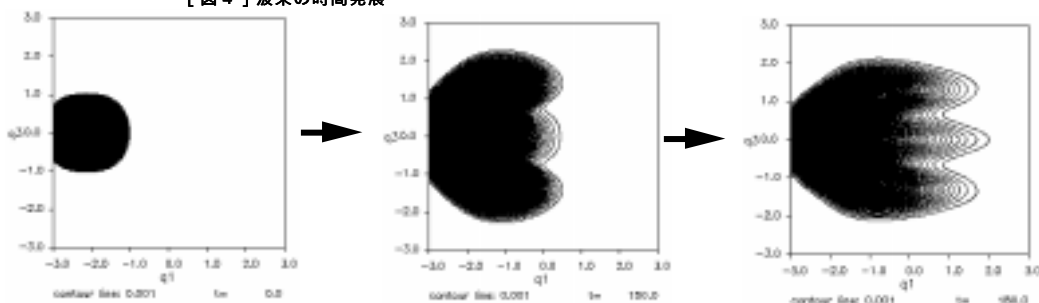


図4の量子波束が伝播する様子より、 $q_3=0$ の直線上の経路以外にも $q_3 = \pm 1.5$ 付近を経由する2種類の異なる反応経路が存在する事が見てとれる。しかしながらこれら2本の新しい反応経路は、これまでの反応経路の概念からは説明できない。本研究では、このような波束の振るまいが PES の形状によるものと考え、以下のモデル系を用いてこれら2本の新しい反応経路の詳細や由来を検討した。

【モデル系】

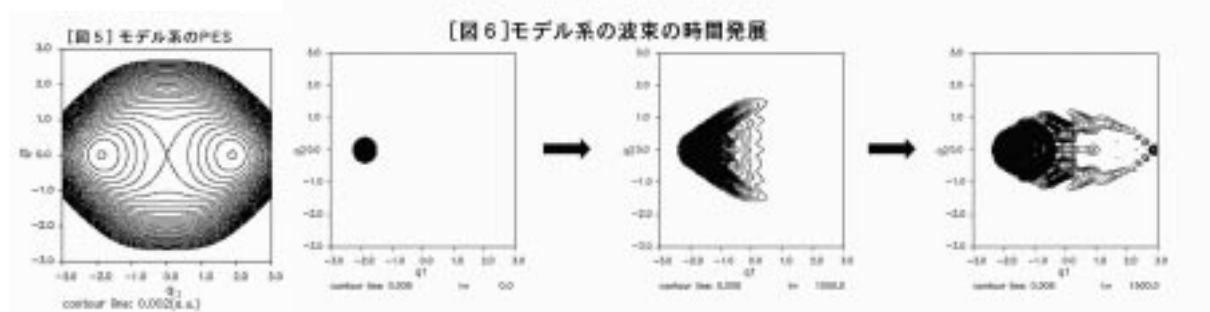
モデル系の解析には、右のような Hamiltonian を用いた;

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

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

i	l_i	m_i	C_i
1	0	2	0.00100
2	0	4	0.00080
3	2	0	-0.00570
4	2	2	0.00320
5	2	4	-0.00028
6	4	0	0.00080
7	4	2	-0.00008
8	4	4	0.00003

図5はモデル系の PES を表わしたもので、定性的には図3と同じ2極小をもつ形状の PES であることが分かる。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。これを見ると図4と同じように、 $q_2=0$ と $q_2=\pm 1.4$ 付近の3ヶ所より量子波束が伝わっている様子が分かる。



しかしながらこの解析のみではこのような波束のふるまいがポテンシャル形状のみに由来しているのか、それとも量子効果、特にトンネル効果等に由来している特異な現象なのか判断がつかない。そこで同じモデル系に対して古典力学的なダイナミクスを計算した。この計算では、初期波束の中心点を初期座標とし、全エネルギーが等しく、運動量の方向のみがランダムに異なる質点を持つ系（図7）を沢山準備した。これらの総和がポスト初期波束となる。次にこれらの各系の質点の運動を、時間に対して数値積分することにより、各質点の時間発展を独立に求めた。このような計算を行うと、与えられた時間における各系の質点の運動の総和は、同じ時間におけるポスト波動関数となる。図8は、各系の質点が $q_1=0$ を通過した時にどのような q_2 座標を通ったかを、相対確率で表わしたものである。

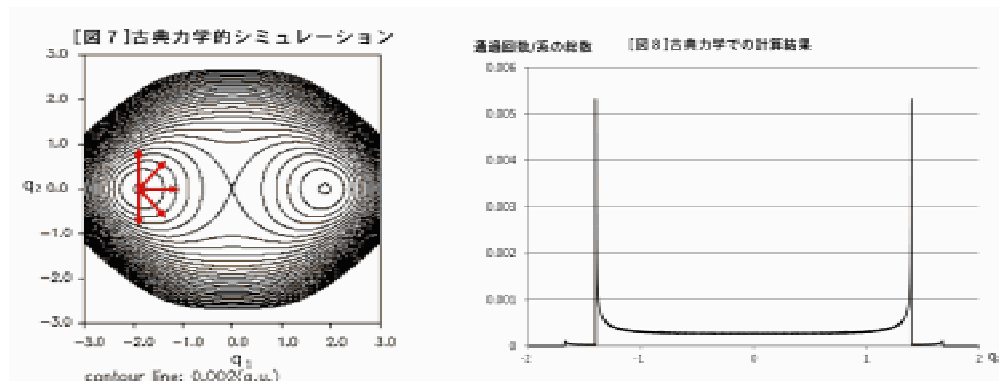


図8を見ると、 $q_2=\pm 1.4$ に鋭い2本のピークが存在することが解る。これは図6で見られた上下の2方向から大きく迂回しながら伝播する量子波束の振るまいに対応する。つまり図6で見られた波束の振るまいは、量子効果等に由来するものではなく、PESの形状に由来する普遍的なものであることが解った。

【考察】

何故、エネルギー的にも有利且つ経路的にも一番近道である直線的な経路ではなく、大きく迂回しながら伝播する経路が支配的になるのかについて、我々は次のように考えた。図7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き、 q_1 や q_2 が大きな領域では、単極小型の PES の形状に近くなる。その結果、2極小型の PES を通る直線的な経路($q_2=0$)と、単極小型の部分に相当する $q_2=\pm 1.4$ 付近を回り込む経路が出現すると考えられる。

講演では、モデル系での数値解析の結果に加え、このような考え方の妥当性とその一般化の可能性を報告する。