

透熱系におけるプロトンの量子ダイナミクス

(金沢大院・自然) ○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

Quantum dynamics of proton in diabatic system

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Yuta Hori, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】 化学反応の詳細な量子力学的取り扱いを行うためには、一般的にはポテンシャル上での量子波束計算などの量子ダイナミクス計算による解析を行う必要がある。多くの場合は、Born-Oppenheimer 近似に基づき、量子化学計算により得られた断熱ポテンシャル上でのダイナミクス計算が行われる。これらの計算から反応確率、散乱断面積、反応経路などを求めることができる。また散乱行列を計算すると、化学反応に対する state-to-state の情報が得られる。一方、断熱系とは別に透熱系で化学反応を取り扱うことも可能である^[1]。一般的には透熱ポテンシャルは量子化学計算から一意的に決定できず、ある種の近似の導入が必要ではあるが、断熱表現では計算が困難な電子励起状態との非断熱相互作用をあらわにポテンシャルに含めることができるため、運動方程式の観点からは取り扱いが容易となる。

特に化学反応に対する量子波束計算を行う場合、始原系と生成系に相当する波動関数を考える必要がある。断熱ポテンシャルを用いる場合、ポテンシャルの漸近領域を始原系と生成系に相当する部分と考え、ポテンシャルを分割することによって各状態に対する波動関数が用いられる。一方、透熱ポテンシャルは始原系と生成系の2状態のVB波動関数を仮定することによって作成できるため、一旦透熱ポテンシャルが得られれば波動関数を容易に分離することができる^[2-4]。

そこで本研究では、プロトン移動反応に注目し、量子化学計算により得られたプロトン移動に対する断熱ポテンシャルから透熱ポテンシャルの作成を行う。得られた透熱ポテンシャルを用いて量子ダイナミクス計算を行うことによりプロトン移動反応の解析を行うことを目的とする。

【理論】 始原系と生成系のそれぞれの全波動関数に対応する ψ_1 と ψ_2 を用いることによって、時間相関関数は以下のように表すことができる。

$$\mathbf{C}(t) = \begin{pmatrix} C_{11}(t) & C_{12}(t) \\ C_{21}(t) & C_{22}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \psi_1^- | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_1^- | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi_2^+ \rangle \\ \langle \psi_2^- | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi_1^+ \rangle & \langle \psi_2^- | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi_2^+ \rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$C_{12}(t) = C_{21}(t)$$

ここで、 $C_{11}(t)$ が反射、 $C_{12}(t)$ が透過(遷移)振幅に対応している。透熱ポテンシャル行列が得られれば、(1)式の各行列要素は以下のように表すことができる。

$$C_{11}(t) = \int dR \chi_1^*(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}_N + V_{11}^{\text{di}}(R))t\right) \chi_1(R) \quad (2)$$

$$C_{12}(t) = \int dR \chi_1^*(R) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}V_{12}^{\text{di}}(R)t\right) \chi_2(R) \quad (3)$$

ここで、 \hat{T}_N は核の運動エネルギー、 V_{11}^{di} と V_{12}^{di} はそれぞれ透熱ポテンシャル行列の対角成分と非対角成分を表す。 $\{\chi_i\}$ は透熱ポテンシャルの固有状態を用いることができる。また V_{12}^{di} を求めることにより、プロトン移動のダイナミクスに関する情報を容易に計算することができる。Tannorらは、散乱行列を時間相関関数の Fourier 変換として定式化した^[5]。したがって、(2)と(3)式を Fourier

変換することによりエネルギーに対応した各散乱行列要素を求めることができる。

【計算】 プロトン移動反応系としてイミダゾールとアンモニアを取り上げ、水素結合軸上のプロトン移動に対する断熱ポテンシャルを計算した。断熱ポテンシャルは量子化学計算により求めた。

今回用いた透熱系におけるポテンシャル行列関数として、それぞれ以下に示すように、対角要素は Morse ポテンシャル、非対角要素は Gauss 関数を用いた^[6]。

$$V_{11}^{\text{di}}(x) = D(e^{-2k(x+x_0)} - 2e^{-k(x+x_0)} + 1) \quad (4)$$

$$V_{22}^{\text{di}}(x) = D(e^{2k(x-x_0)} - 2e^{k(x-x_0)} + 1) \quad (5)$$

$$V_{12}^{\text{di}}(x) = Ae^{-bx^2} \quad (6)$$

量子化学計算により得られた断熱ポテンシャル曲面と、透熱ポテンシャル行列を対角化したものを比較することにより各透熱系での最適なパラメータを求めた。

始原系と生成系に対応する核の波動関数 χ_1, χ_2 として Morse ポテンシャルの基底状態を用いた。

【結果・考察】

Fig.1 にイミダゾール間のプロトン移動における一次元の断熱ポテンシャル、透熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.1 より $|x|$ が大きいところでは、透熱ポテンシャルと断熱ポテンシャルが一致しており、プロトンが窒素に近い位置ではプロトンは始原系か生成系側に結合していることがわかった。また、透熱ポテンシャル行列の非対角成分である V_{12}^{di} が、 $x=0$ だけでなく広い範囲にわたって分布していることから、プロトンの始原系と生成系との結合の混ざり合いは、遷移状態だけでなく広い範囲にわたって起こっていることがわかった。

得られた透熱ポテンシャルを用いて計算した反応性確率の結果を Fig.2 に示す。確率は(3)式を Fourier 変換することで得られるため、 V_{12}^{di} の Gauss 関数の影響が強く現れる。Gauss 関数の振幅がおおよそ 30kJ/mol であり、Fig.2 より確率が 30 kJ/mol 付近に最大値を持つことから、 V_{12}^{di} の振幅の位置でプロトン移動に対する量子効果を含む強い共鳴現象が生じることがわかった。

また、30 kJ/mol 以上の高エネルギーだけでなく、低エネルギー側にも遷移確率が分布していることがわかる。さらに解析の結果、プロトン移動の相関時間は 13 fs 前後であることがわかり、これは遷移状態理論により得られた 40fs の相関時間より短いことがわかった。

詳細な解析の結果およびアンモニアの結果等は当日ポスターにて発表する。

【参考文献】

[1] V. Voorhis, et al, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **61**, 1, (2010). [2] S. Shin, and J. C. Light, *J. Chem. Phys.*, **101**, 2836, (1994). [3] C. Shin, and S. Shin, *J. Chem. Phys.*, **113**, 6528, (2000). [4] Y. Yoon, et al, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 425, (2006). [5] D. J. Tannor, and D. E. Weeks, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3884, (1993). [6] Y. T. Chang, et al, *J. Phys. Chem.* **94**, 5884, (1990).

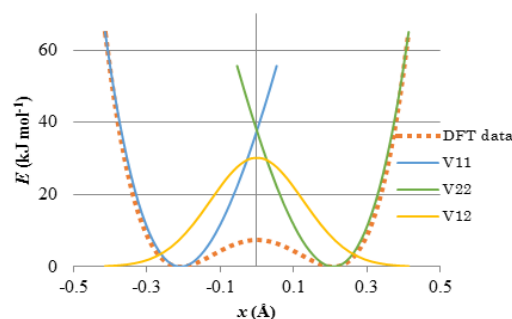


Fig.1: イミダゾール間のプロトン移動における断熱ポテンシャルおよび透熱ポテンシャル

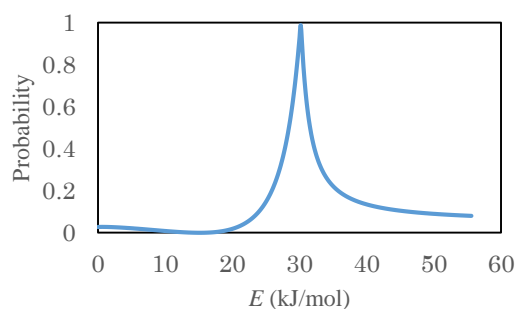


Fig.2: 透熱ポテンシャルを用いて計算した遷移確率の結果