

量子 - 古典混合トラジェクトリ法によるプロトン移動シミュレーション
 (金沢大院・自然) 杉本浩昭、松本大輔、井田朋智、遠藤一央

【序論】

プロトン移動反応はクラスターや液体、結晶などの物性において重要な役割を担っており、実験と理論の両面において盛んに研究が行われている。プロトン移動ではトンネル効果などの量子効果を考慮する必要があるが、実際の系では自由度が多いため、完全に量子力学的に扱うことは不可能である。そこで、量子的に扱うべき自由度以外を古典的に扱う量子古典混合法を用いるのが主流となっている。

本研究ではプロトン移動のモデル系として $N_2H_7^+$ 分子(図 1)に注目した。この分子は水素結合系[1]を考えるに簡単な複合体であり、分子軌道計算では C_{3v} 対称を持つ構造 ($NH_4^+ \dots NH_3$) が安定であると予想されたが、それに反し実験スペクトルは二つのアンモニア分子の中心にプロトンが存在する D_{3d} 対称 ($NH_3 \dots H^+ \dots NH_3$) であることを示した。また、プロトン移動に対応する N-H 伸縮の振動数がプロトンの量子効果が含まれると 706.7 cm^{-1} であるのに対し分子軌道計算では 2100.1 cm^{-1} である。以上より、この系を理論的に解析するには量子効果を考慮した動的なシミュレーションを行う必要がある。

本研究では $[NH_3]$ 間の束縛プロトンのプロトン移動を、量子トラジェクトリ法を基にする MQCB (Mixed Quantum/Classical Bohmian) と呼ばれる量子古典混合法[2]を用いてシミュレーションする。この系のプロトン移動については一次元の波束ダイナミクスが既に行われている[3]が、ポテンシャルに影響を与える要因はプロトンの位置よりも N-N 間の距離であることが Jaroszewski らにより示されているため[4]、本研究では MQCB との比較のために r_1 と r_{NN} を量子力学的に扱う二次元の量子波束ダイナミクスも行う。

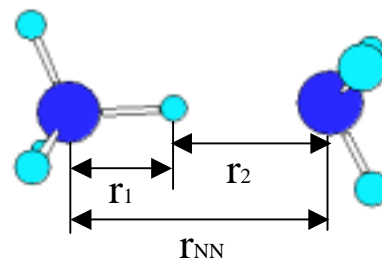


図1. $N_2H_7^+$ 分子の座標系

【理論】

MQCB では、 x と X を量子的、古典的変数、波動関数を R と S を実関数として $\psi(x, X, t) = R(x, X, t) \exp(iS(x, X, t)/\hbar)$ のように表して時間依存の Schrödinger 方程式に代入すると(2)式のように書くことができる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, X, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + V(x, X, t) \right) \psi(x, X, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial R^2}{\partial t} + \left(\frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \frac{\partial R^2}{\partial x} + \left(\frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \right) \frac{\partial R^2}{\partial X} = -R^2 \left(\frac{1}{m} \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right) \quad (2)$$

そして、 S/x と S/X についての連立方程式は以下ようになる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) + \left(\frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right) + \left(\frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \right) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial X} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} (V + Q) \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right) + \left(\frac{1}{M} \frac{\partial S}{\partial X} \right) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right) + \left(\frac{1}{m} \frac{\partial S}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X \partial x} \right) = -\frac{\partial}{\partial X} (V + Q) \quad (4)$$

ここで、 $Q(x, X, t)$ は量子ポテンシャルと呼ばれるもので(5)式のような形である。

$$Q(x, X, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{R} \frac{\partial^2 R}{\partial X^2} \quad (5)$$

MQCB を確立するために(2)式の右辺の第 2 項と(5)式の第 2 項を無視する。これは M が十分大きく X -方向で分散が無いときに、量子ダイナミクスと良い近似となる。

この MQCB は、既存の量子古典混合法である mean-field 法や、波束を断熱状態の有限の基底で展開しなければならない surface hopping 法と比べて、波束を伝播させている間で量子波動関数の積分が必要なく、また量子自由度を大きくすることができるという利点がある。

【計算】

$N_2H_7^+$ 分子内のプロトン位置に関するポテンシャルエネルギー曲面を、図 1 の r_1 (0.75~3.0) と r_2 (0.75~3.0) を変数として分子軌道法 (CCSD(T)/6-31G(d)) により計算した。 r_1 , r_2 以外の変数は各計算において構造最適化をした。結果を図 2 に示す。なお、鞍点の位置は $r_1=r_2=1.30$ 、活性化エネルギーは 0.0751eV である。このポテンシャル曲面上において、量子波束ダイナミクス計算では r_1 と r_{NN} を共に量子力学的に、MQCB では r_1 を量子力学的に r_{NN} を古典的に扱ってシミュレーションを行う。これらのシミュレーションについての詳細は当日報告する。

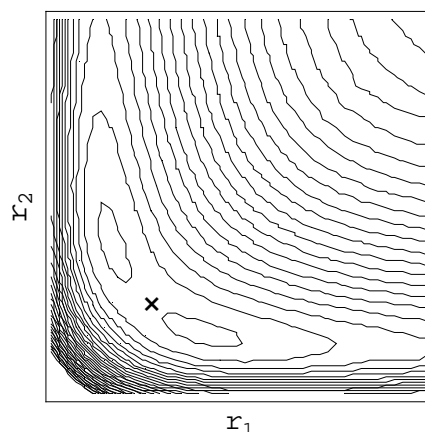


図2. $N_2H_7^+$ の PES

【参考文献】

- [1] J.A.Platts, and K.E. Laidig, *J.Phys. Chem.* **99**, 6487(1995)
- [2] E.Gindensperger, C. Meier, and J. A. Beswick, *J. Chem. Phys.* **113**, 9369(2000)
- [3] T. Asada, H. Haraguchi, and K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A.* **105**, 7423(2001)
- [4] L. Jaroszewski, B. Lesyng, and J. A. McCammon, *J. Mol. Struct.(THEOCHEM)* **283**, 57(1993)