

【序】

プロトン移動など原子・分子の非平衡ダイナミクスでは量子効果の影響が大きく、これまでは量子波束ダイナミクスによる研究が主流であった。量子波束ダイナミクスは計算コストが高く多次元系への適用が困難である。最近 Wyatt らによって提唱された量子トラジェクトリを用いた波束ダイナミクス(QTM)[1,2]は古典的な運動方程式に量子効果を考慮した項を追加するのみであるので計算コストを抑えられ多次元への拡張が容易[3,4]という利点がある。

本研究では生体内反応で重要なプロトン移動反応に注目した。最初に簡単なモデルとして調和振動子-障壁型ポテンシャルの計算を行い、基底を用いた量子波束ダイナミクスシミュレーション結果との比較からその妥当性を議論する。次に生体内のモデルとして $N_2H_7^+$ モデルのポテンシャル上で多次元QTMを用いたシミュレーションを行う。このモデルはN-N間の伸縮振動がプロトンの移動に影響を与える好例である。

Fig.1 にその座標系を示す。

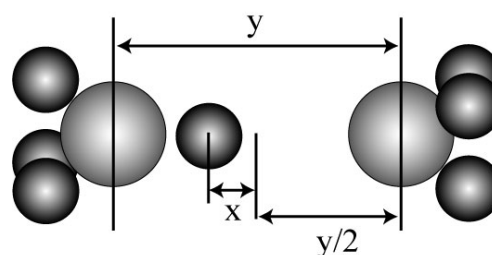


Fig. 1 $N_2H_7^+$ 分子と座標

【理論】

時間依存 Schrödinger 方程式 $i\partial_t\psi = H\psi$ に波動関数 $\psi(\mathbf{r}, t) = R(\mathbf{r}, t) \exp\{iS(\mathbf{r}, t)\}$ ($R, S \in \mathbf{R}$) を代入して実数部・虚数部から以下の二方程式が得られる。

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -\frac{1}{2m}R\nabla^2 S - \frac{1}{m}\nabla R \nabla S \quad (1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + \frac{1}{2mR}\nabla^2 R - V \quad (2)$$

ここで m は粒子の質量、 V はポテンシャルである。古典力学との類推から $R^2 = \rho$, $\mathbf{v} = \nabla S / m$ と考えると、(1)式は連続の方程式、(2)式は古典的 Hamilton-Jacobi 方程式に $-\nabla^2 R / 2mR$ という項を追加した形になっている。QTM ではこの項を量子ポテンシャルと呼び、古典系ダイナミクスに量子効果を取り入れることが可能となる。

【計算方法】

QTMを用いてトンネル効果に対する波束シミュレーションを行った。初期波動関数としてガウス型波束 ($\psi(\mathbf{r}) = (2\beta/\pi)^{1/4} e^{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2 + ik(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)}$) を用いて調和振動子-障壁型と $N_2H_7^+$ ポテンシャル上で量子トラジェクトリ計算を行う。

(1) 調和振動子-障壁型ポテンシャル

$$V_{Ha-Ec} = \frac{a_1}{2}x^2 + V_0 \operatorname{sech}^2(a_2 y)$$

$a_1=0.1\text{a.u.}$, $V_0=0.05\text{a.u.}$, $a_2=2.0\text{a.u.}$ とし初期波動関数のエネルギーを変化させ透過率の違いを調べた。また、その結果を量子波束ダイナミクスと比較をする。

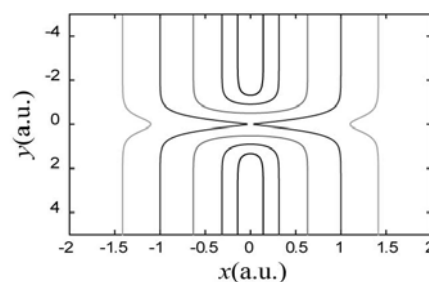


Fig. 2 調和振動子-障壁型ポテンシャル

(2) $N_2H_7^+$ モデル

ポテンシャル曲面は CCSD(T)/6-31G(d) を用いて $y:2.80\sim7.60a.u.$ を $0.08a.u.$ 刻み、 $x:-2.38\sim2.38a.u.$ を $0.04a.u.$ 刻みで計算し近似関数で Fitting して見積もった。このポテンシャルは最小エネルギー経路 (点線) では二重井戸型ポテンシャルになっている。

初期条件を変化させ、 x 座標についての透過率を求めこの系におけるトンネル効果を調べた。

【一次元系の計算結果】

まず一次元の障壁型ポテンシャル $V_{Ec}(x) = V_0 \operatorname{sech}^2(ax)$ ($V_0=0.1a.u., a=0.5a.u.$) 上での QTM の結果を Fig.4,5 に示す。Fig.4 から障壁の高さより低い初期エネルギーの波束でさえ、一部が透過していることからトンネル効果が確認できた。Fig.5 に基底を用いた量子波束ダイナミクスによるシミュレーション結果と同条件の QTM の結果を示す。各時間において波束の形が一致していることから、QTM がこれまでの量子波束ダイナミクスに対して遜色ない結果を与えることが確認できた。

計算方法に示した 2 つの二次元ポテンシャル上でのシミュレーション結果の詳細は当日報告する。

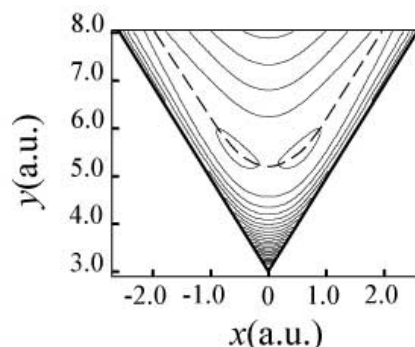


Fig. 3 $N_2H_7^+$ モデルのポテンシャル曲面

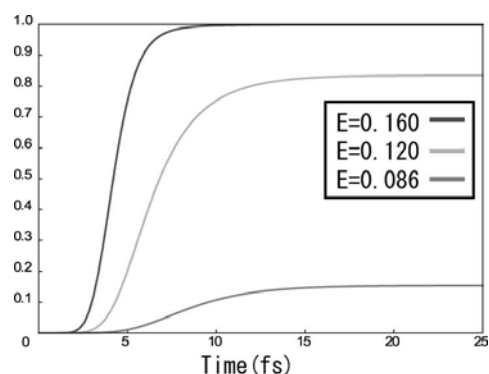


Fig. 4 初期波束のエネルギーの違いによる透過率の変化 (一次元障壁型ポテンシャル)

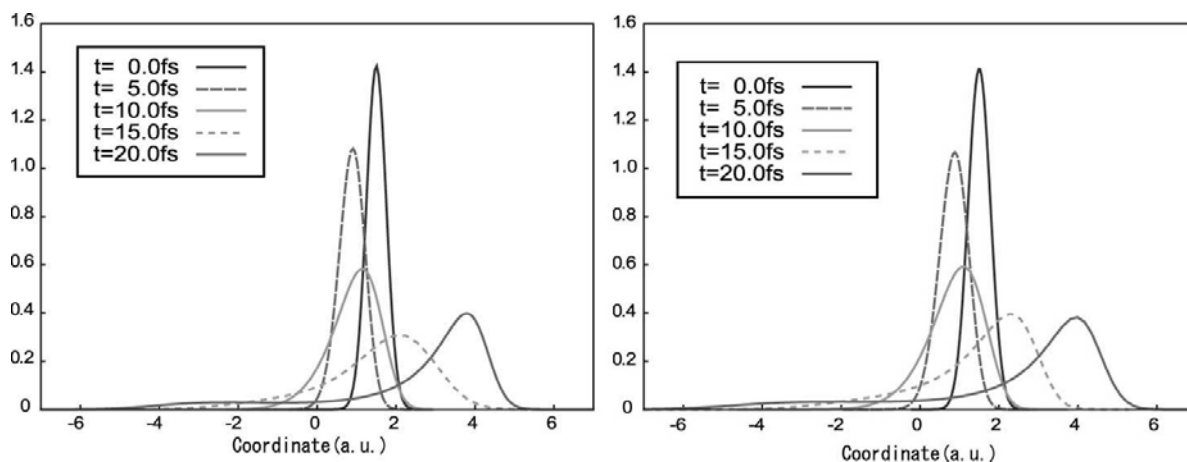


Fig. 5 基底を用いた量子波束ダイナミクス (左) と QTM (右) での結果 (一次元障壁型ポテンシャル)

【参考文献】

- [1] C. L. Lopreore and R. E. Wyatt, Phys. Rev. Lett. **82**, 5190(1999).
- [2] B. K. Kendrick, J. Chem. Phys. **119**, 5805(2003).
- [3] D. Babyuk and R. E. Wyatt, J. Chem. Phys. **121**, 9230(2004)
- [4] C. J. Trahan and R. E. Wyatt and B. Poirier, J. Chem. Phys. **122**, 164104(2005)