

凝縮系のプロトン移動反応に対する量子古典混合系分子動力学シミュレーションの構築

(分子研) ○山田 篤志、岡崎 進

プロトン移動反応は一般に double-well ポテンシャルで記述され、プロトンの量子効果が無視できないことが知られている。この反応では、トンネル遷移および熱活性による反応が起こるが、トンネル遷移は純粋な量子効果である。熱活性においてもプロトンの振動を量子化すると、例えば水分子の OH 伸縮の振動は 3600cm^{-1} という大きなエネルギーギャップがあり、振動も量子的に扱う方が適切である。また溶媒の影響も重要であり、溶媒の配向が作りだす場によってプロトン移動が誘起されると考えられている。

このような量子効果と溶媒の影響を取り入れた計算をするために、注目する核(プロトン)の自由度を量子化し、環境(溶媒分子)を古典粒子として取り入れた量子古典混合系シミュレーションの計算手法について検討する。

量子的な振る舞いを示すプロトンと自由度の大きな凝縮系の溶媒分子が相互作用する過程は観測論を考える必要がある。溶媒との相互作用がない状態では、プロトン(または溶質)は始状態と終状態といった状態の重ね合わせ状態で存在している。このような状態の溶質に(量子的な波束としての)溶媒が相互作用すると、溶媒の波束は非局在化や分岐が起きる(図 1(a)の波束および実線)。この時溶質の状態は始状態および終状態と分離した溶媒の波束とが絡み合い状態になり、もはや重ね合わせ状態ではなく非干渉(decoherence)の状態になる。従って系全体では、decoherence の起こった溶質の状態とそのそれぞれと絡み合っている分岐した溶媒において、お互い干渉の無視できる別々の世界へと分岐していく現象が起こる。このような描像の中で、溶媒分子を古典粒子に近似する時に問題になるのは、古典溶媒のトラジェクトリーをどのように与えるかである。つまり、量子系から古典系へ及ぼす力をどのように記述するかが問題である。

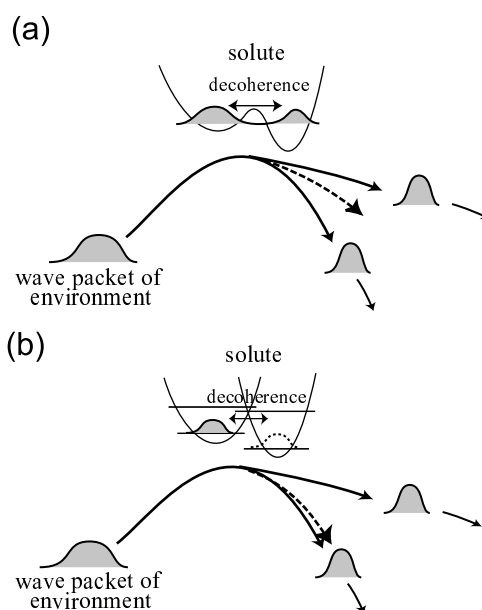


図 1:

この相互作用を記述する方法には断熱振動状態間の Surface Hopping 法と Mean Field 法が提唱されてきたが、いずれの方法も量子古典混合系シミュレーションにおいては、量子系の断熱ポテンシャル内で空間的に広がった波束からの Hellmann-Feynman 力(平均力)で古典溶媒への相互作用を記述している。しかしこれらの手法をプロトン移動反応に適用すると、異なる電子状態が混合した断熱 double-well ポテンシャル面内における反応の始状態と終状態に分離した両方のプロトンの波束に対する平均力が古典溶媒に加わることになり、始状態と終状態の両方からくる大きく異なる力が同時に古典溶媒へ加わる。従ってもし始状態と終状態の間の decoherence が速く起こる場合は間違った古典溶媒のトラジェクトリーを与えてしまうことになる(図 1(a)の点線)。

我々は、このような問題点を改善するために、プロトン移動反応を double-well ポテンシャルではなく、透熱(diabatic)ポテンシャルを用いて記述することを試みている [1]。そしてそこでは各透熱ポテンシャル

(透熱電子状態)内の振動状態を定義し、その状態間に Surface Hopping 法を適用する計算手法を提案する。透熱表示の Surface Hopping 法を用いれば、古典溶媒は分離したプロトンの波束の片方からのみ力を受けることになり、始状態と終状態の振動状態間の decoherence を取り入れたシミュレーションをすることができる。その結果、本来分岐するであろう溶媒の波束の中の一つを選択して古典トラジェクトリーに近似した計算をすることができる(図 1(b)の点線)。さらにこのように(透熱)振動状態を定義すると、振動励起・緩和、反応を明確に定義することができるという利点もあり、例えばトンネル移動反応、熱活性による反応、ゼロ点振動を利用した反応、等が明解な描像で得られる。またこの手法は電子状態の非断熱遷移を取り入れているため、電子励起を含む反応や光励起による反応を記述することもできる。このように我々の手法は特別な仮定を設けずにプロトンのあらゆる量子効果を再現するシミュレーションを行なうことができ、その計算結果から上記のような様々なタイプの反応の描像が得られる。

さらに我々は上記の計算手法を水溶液中での一次元のプロトン移動反応を模したモデル系に適用した。その結果が図 2 である。左側の図は熱励起により反応が起こっている様子を示しており、右側の図はトンネル移動により反応が起こっている様子を示している。

本講演においては以上の計算手法およびモデル系に適用した計算結果を発表する。

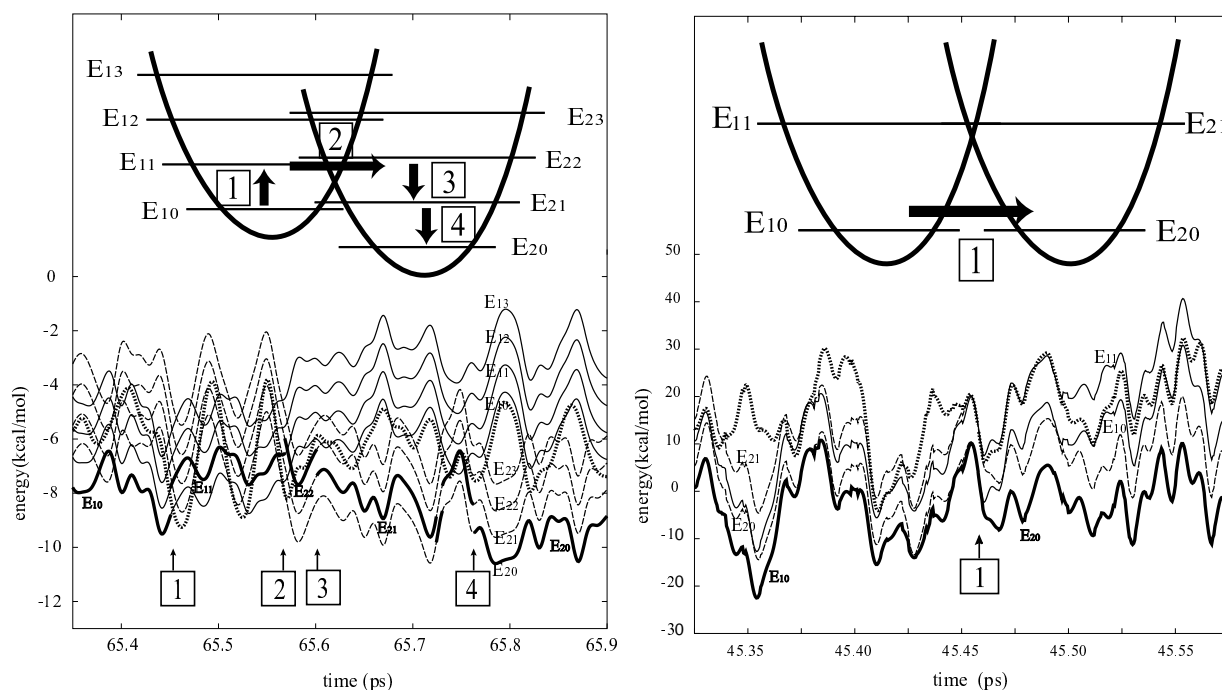


図 2: 始状態の固有振動エネルギー (細い実線)、終状態の固有振動エネルギー (細い点線)、ポテンシャルバリアの頂点 (太い点線)、Diabatic Surface Hopping 法による現在の状態 (太い実線) の時間発展。左が熱活性による反応、右がトンネル移動による反応

参考文献

- [1] A. Yamada and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (2006)