

分子間プロトン移動反応における透熱ポテンシャルおよび量子ダイナミクス

○堀 優太, 井田 朋智, 水野 元博

金沢大院自然

yuta59@stu.kanazawa-u.ac.jp

【序論】 化学反応を厳密に取り扱うには、一般的な方法として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による解析を行う必要がある。断熱ポテンシャルは量子化学計算により直接求めることができるため、量子ダイナミクス計算を行う際によく用いられる。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。透熱ポテンシャルは量子化学計算から一意的に決定することができないが、ある仮定に基づきポテンシャルが得られれば、反応中における化学結合変化などの情報が容易に得られる。また、量子波束計算を行う際に、始原系と生成系に相当する波動関数を厳密に求めることができ、波束計算コストを抑えることも可能であり、様々な分子系へと適用可能である。そこで本研究では、プロトン移動反応に対する透熱ポテンシャルの作成を行い、得られた透熱ポテンシャルを用いた量子ダイナミクス手法を開発し、プロトン移動反応の解析を行うことを目的とする。

【計算・理論】 プロトン移動系としてアンモニアと水を取り上げ、水素結合軸上のプロトン移動に対するポテンシャルを計算した。透熱系として始原系と生成系に対応する2状態のVB波動関数を仮定した。この時、ポテンシャル行列の対角要素を Morse ポテンシャル^[1]、非対角要素は多項式を用いることで透熱ポテンシャルの作成を行った。各透熱系でのパラメータは、量子化学計算により得られた断熱ポテンシャルを再現するように最適化した。また、始原系 χ_1 と生成系 χ_2 に対応する波動関数を Morse ポテンシャルの固有関数とし、そこから時間相関関数を求め、Fourier 変換することにより散乱行列を求めた。さらに、散乱行列から見積もった反応散乱断面積を以下の式を用いて、プロトン移動速度定数 k を求めた。

$$k(T) = \sum_f \frac{h^2}{(2\pi\mu k_B T)^{3/2}} \frac{e^{-\epsilon_0/k_B T}}{Q_{\text{int}}} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) |S_{0f}(E)|^2 dE.$$

【結果・考察】 Fig.1 にアンモニア間のプロトン移動に対する透熱ポテンシャルから得られた断熱ポテンシャルと、DFT 計算により得られた断熱ポテンシャルの結果を示す。Fig.1 より本研究により得られた透熱ポテンシャルは、量子化学計算から一意的に得られた断熱ポテンシャルをよく再現していることがわかる。また、Table 1 に量子ダイナミクス計算により得られた速度定数の結果を示す。得られた速度定数は各 reference とほぼ一致する値となった。

本手法で行った Fourier 変換の回数は 30 回程度であり、時間発展ごとに Fourier 変換が必要な Split-operator 法に比べ大幅な計算コストの削減を行うことができる。また、用いた波動関数として Morse ポテンシャルの解析解を用いることで、時間相関関数を効率的に求めることができ、時間発展による波束の崩壊などの問題点に注意する必要もなく、様々な分子系に対して簡便に量子ダイナミクス計算を行うことができることが実証された。

[1] Y.-T. Chang and W. H. Miller *J. Phys. Chem.*, **94**, 5884-5888, (1990). [2] R. Vuilleumier and D. Borgis, *J. Mol. Struct.*, **552**, 117-136, (2000).

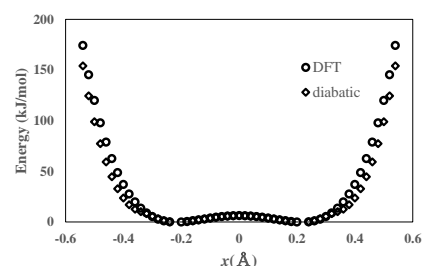


Fig.1: Transformed adiabatic potential derived from the diabatic potentials and from DFT.

Table 1: Rate constant k (/s) obtained from quantum dynamics at 298K.

	Ammonia	Water
This work	1.26×10^{14}	5.56×10^{13}
Reference	2.27×10^{14} [*]	$3.0 - 6.0 \times 10^{13}$ [**]

* 遷移状態理論より導出. ** 文献値[2]より導出.