

3A2b 溶液中の化学反動的描像による量子古典混合系シミュレーションの構築

(分子研) ○山田篤志、岡崎進

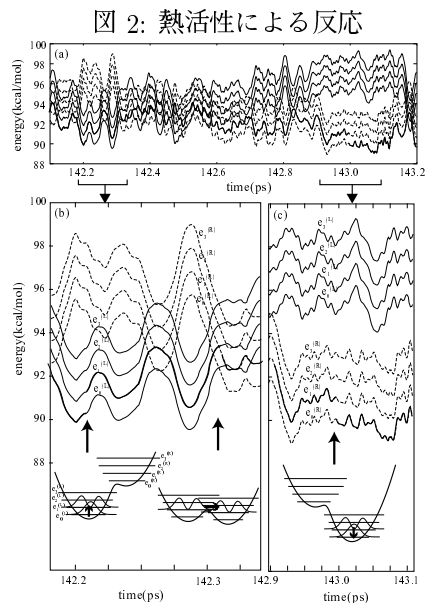
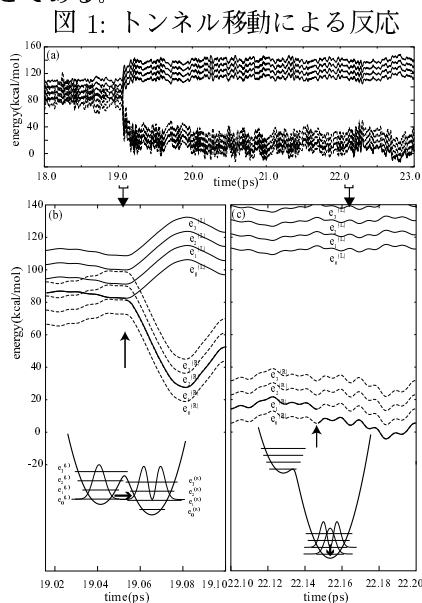
ayamada@ims.ac.jp

化学反応においてトンネル効果、量子化された振動状態、零点振動など核の量子効果が重要となる系が多く、また一方で溶液中の反応では溶媒が反応に大きな影響を及ぼしている。このような凝縮系における化学反応系を計算する手法として、注目する核の自由度を量子力学的に扱いその他の自由度を古典近似して取り入れる量子古典混合近似がある。

我々は電子励起状態が重要となる系 [1] および電子状態が重要でない系の 2 種類の場合に対して、量子古典混合近似における量子系の運動方程式を構築した。この量子系の運動方程式は、二重井戸型ポテンシャル内における反応物と生成物、そしてそれらの振動状態、といった化学反応の概念に基づいた量子状態を定義しそれらの時間発展を記述する。電子励起状態が重要な系に対する運動方程式では、透熱電子状態を用いて反応物状態と生成物状態を定義し、古典溶媒が作るポテンシャル場の影響下で揺らぐそれぞれのポテンシャル井戸の中における振動状態間の遷移を記述する。また電子励起状態が重要でない場合に対しては、電子励起状態を無視した二重井戸型ポテンシャルの中で定義した反応物状態と生成物状態の振動状態間の遷移を記述する。

さらに我々はこの量子力学的運動方程式および古典系の Newton 方程式を用いた量子古典混合系シミュレーションを構築した。この時、量子系の状態間デコヒーレンスおよび古典系が受ける力をどのように記述するかが問題であるが、本研究では計算例として速いデコヒーレンス局限近似である Surface Hopping 近似を適用する。この計算方法のメリットは、解析に適した明快な化学反応の描像を与えることに加え、化学的に性質の大きく異なる反応物状態と生成物状態の間にコヒーレンスが失われるという現象を計算に取り入れることができることである。

図 1 および図 2 にプロトン移動反応系を模したモデル系に対する計算例の結果を示す。これらは電子励起状態を無視した計算である。図 1 はトンネル効果によりプロトンが高いポテンシャル障壁を通り抜けて生成物側に移り、生成物が安定化された反応を示す。図 2 は溶媒効果により反応物側のポテンシャル井戸が持ち上げられ、そして熱活性により粒子がポテンシャル障壁を乗り越えた反応を示す。



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