

3A3b

準量子的時間依存ハートリー法によるプロトン移動反応率の解析

作道直幸、安藤耕司（京大院理）

sakumichi@kuchem.kyoto-u.ac.jp

プロトン移動反応に寄与する量子効果としてトンネル効果が挙げられるが、実際には反応の障壁が小さく、トンネルが重要でないと考えられる反応も数多く存在する。従来、このような反応は量子効果を見捨てて古典的に扱われることが多かったが、トンネル効果の寄与が小さくても、プロトンの量子効果を見捨ててよいわけではない。

古典力学のような簡単な方程式系を保ったまま量子効果を取り込む方法として、我々は、準量子的時間依存ハートリー法 (SQTDH)[1][2] を用いた。SQTDH では、自由度 n の粒子の波動関数を

$$\psi(q_1, \dots, q_n, t) = \prod_{\alpha=1}^n N_{\alpha} e^{A_{\alpha}(t)(q_{\alpha} - x_{\alpha}(t))^2} e^{ip_{\alpha}(t)(q_{\alpha} - x_{\alpha}(t))} \quad (1)$$

の形に仮定する。ここで、 $N_{\alpha} = (2\pi\delta_{\alpha}(t))^{-\frac{1}{4}}$ 、 $A_{\alpha}(t) = -\frac{1}{4\delta_{\alpha}(t)^2} + \frac{i}{2} \frac{\pi_{\alpha}(t)}{\delta_{\alpha}(t)}$ である。すると、ハミルトニアン $\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_{\alpha}^2} + V(q_1, \dots, q_n, t)$ のもとでの運動方程式は、 $2n$ 次元の有効ポテンシャル

$$V_{\text{ext}}(\{x_{\alpha}\}, \{\delta_{\alpha}\}, t) = (2\pi\delta^2)^{-\frac{1}{2}} \int \prod_{\alpha=1}^n dq_{\alpha} e^{-\frac{1}{2} \frac{(q_{\alpha} - x_{\alpha})^2}{\delta_{\alpha}^2}} V(q_1, \dots, q_n, t) + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\hbar^2}{8m\delta_{\alpha}^2} \quad (2)$$

のもとでの粒子の古典的な運動に帰着される。

我々は凝縮相中のプロトン移動反応における有効ポテンシャルを求めた。この有効ポテンシャルから遷移状態理論を用いて反応率を求めることができる。理論的、実験的に決定されるパラメータを用いて、反応速度の温度依存性や同位体効果に対する、量子効果の影響について議論したい。

参考文献

- [1] K. Ando, Chem. Phys. Lett. 376, 532 (2003)
- [2] K. Ando, J. Chem. Phys. 121, 7136 (2004)