

## 分子間の相対配向を取り入れた反応確率の計算方法

(CREST、豊田中研) ○樋山 みやび, 兵頭 志明

【はじめに】凝集系における化学反応を扱うための計算方法の開発は、一つの大きな研究課題であるといえる。限られた計算機資源の下でこのような計算を行う方法として、第一原理分子動力学計算、モデルポテンシャルなどを用いた分子動力学計算、電子状態計算と古典力場を組み合わせるQM/MM法、古典力場を用いた動力学計算中で衝突のタイミングで反応分子から生成分子へ入れ替える方法などが既に報告されている[1-2]。

凝集系における化学反応の特徴のうち、反応を起こす分子の組が複数存在し、それぞれの組において分子種の変化と拡散が起きる過程の扱いについて考える。このような系に対する動力学計算には、化学反応に関するポテンシャルエネルギー曲面の詳細な情報と、凝集系において反応を起こす分子が多粒子から受ける影響とが含まれる必要がある。

本研究では、多粒子からの影響を取り入れる方法である、古典力場を用いた動力学計算中で衝突のタイミングで反応分子から生成分子へ入れ替える方法 [2] に着目した。この方法の反応分子から生成分子への入れ替えに、反応に直接関与する全原子のポテンシャルエネルギー曲面の詳細な情報を取り入れることができれば、化学反応のポテンシャルエネルギー曲面の詳細な形状に基づく分子種の変化についても考慮した計算方法になると考えられる。本報告では、反応前の反応領域内の全原子の運動量と座標から反応後の運動量と座標を得る方法について検討した結果を報告する。

【反応系のモデル】化学反応を局所的な結合の組み換えと捉えると、電子状態の変化を考えるような詳細な情報を得る領域は局所的な範囲に限定できると考えられる。ここではこのような化学反応が起きる局所的な領域を「反応領域」と呼び、反応領域の外側を「外部領域」と呼んで区別しておく。凝集系において反応を起こす分子が多粒子から受ける影響を考慮するために、外部領域では古典力場を用いた動力学計算を行い、反応領域内における情報との接続を考えることにする。

電子の運動は核の運動に比べて十分速いとして (Born-Oppenheimer 近似)、反応領域での分子のポテンシャルエネルギー曲面を標準的な電子状態計算を用いて計算することを考える。このポテンシャルエネルギー曲面上での古典トラジェクトリー計算を行うことにより、反応直前の原子の運動量・座標から反応後の原子の運動量・座標を得ることができる。外部領域の古典動力学計算と同時に反応分子ごとに詳細なポテンシャルエネルギー曲面を用いた古典トラジェクトリー計算を行うと非常に計算機負荷が大きくなるので、反応領域内での計算を外部領域の計算から切り離して行うことにする。あらかじめ反応前後の反応領域内の全原子の運動量・座標の対応を関数化し、古典動力学計算中でこの関数に基づく分子種の入れ替えを行う。このモデルでは反応直前の分子の運動に基づく古典トラジェクトリー計算が必要になるので、古典トラジェクトリー計算を行う運動量・座標の組を類型化する方法について考える。

【分子間の相対配向を利用した座標の分類】本報告では、基本的な反応過程として反応分子 2 個から生成分子 2 個を生成する化学反応過程  $A + B \rightarrow \Gamma + \Lambda$  の場合を扱う。それぞれの分子の組を

チャンネルと呼ぶ。ここでは  $A, B$  の組を  $\gamma = 1$  チャンネル、 $\Gamma, \Lambda$  の組を  $\gamma = 2$  チャンネルとする。

外部領域と反応領域を接続する境界において反応分子が衝突する方向と生成分子が放出される方向の情報を直接得るのに都合が良い座標系は、分子間の相対座標と相対配向により類型化される座標系である。そこで、反応領域における古典トラジェクトリー計算の結果を分子間の相対座標と相対配向により記述される座標系に変換することにより、反応領域の結果と外部領域の結果を接続することにする。反応領域の結果と外部領域の結果を接続する方法は以下のとおりである。

反応領域内の全原子を一つの分子（会合体）とみなすと、反応領域での分子のポテンシャルエネルギー曲面は会合体の重心  $\mathbf{R}_G$  と配向  $\mathbf{D}^{tot}$  に依存しないため、会合体の重心と配向は任意に選ぶことができる。分子  $A, B, \Gamma, \Lambda$  の重心、配向、基準モードを  $\mathbf{R}^A, \mathbf{R}^B, \mathbf{R}^\Gamma, \mathbf{R}^\Lambda, \mathbf{D}^A, \mathbf{D}^B, \mathbf{D}^\Gamma, \mathbf{D}^\Lambda, \mathbf{r}^A, \mathbf{r}^B, \mathbf{r}^\Gamma, \mathbf{r}^\Lambda$  とし、その運動量を  $\mathbf{P}^A, \mathbf{P}^B, \mathbf{P}^\Gamma, \mathbf{P}^\Lambda, \Xi^A, \Xi^B, \Xi^\Gamma, \Xi^\Lambda, \mathbf{p}^A, \mathbf{p}^B, \mathbf{p}^\Gamma, \mathbf{p}^\Lambda$  とする。会合体の配向を基準にした相対配向を  $\mathbf{F}^A = \mathbf{D}^A \mathbf{D}^{tot \dagger}, \mathbf{F}^B = \mathbf{D}^B \mathbf{D}^{tot \dagger}, \mathbf{F}^\Gamma = \mathbf{D}^\Gamma \mathbf{D}^{tot \dagger}, \mathbf{F}^\Lambda = \mathbf{D}^\Lambda \mathbf{D}^{tot \dagger}$  で表すと、分子と会合体の主慣性モーメントの関係式より  $\mathbf{F}^A, \mathbf{F}^B$  のどちらかと  $\mathbf{F}^\Gamma, \mathbf{F}^\Lambda$  のどちらかが決まる。例えば、 $\mathbf{F}^B$  と  $\mathbf{F}^\Lambda$  が決まるとする。ここで、任意に選ぶことのできる会合体の配向  $\mathbf{D}^{tot}$  を残りの分子の配向、例えば  $\mathbf{D}^\Gamma$  と同じに選ぶと、 $\mathbf{F}^A$  により反応前後の分子の配向を指定することができる。同様に、会合体の重心から見た一つの分子の相対的な重心、例えば分子 A の相対的な重心  $\mathcal{R}^A$  を指定することにより反応前後の分子の重心を指定することができる。残る座標は、基準モード  $\tilde{\mathbf{r}}$  である。これらの関係により、会合体固定座標を介してチャンネルごとに異なる分子間の相対座標と相対配向を対応付けることができる。

$\gamma = 1$  からの反応過程を考えると、分子固定座標を用いた反応前の反応領域内の原子の運動量と座標に依存する分布関数  $\tilde{\mathfrak{S}}^{\gamma=1}(\Xi^A, \Xi^B, \mathbf{P}^A, \mathbf{P}^B, \mathbf{p}^A, \mathbf{p}^B, \mathbf{D}^A, \mathbf{D}^B, \mathbf{R}^A, \mathbf{R}^B, \mathbf{r}^A, \mathbf{r}^B)$  は分子動力学計算などから得ることができる。この分布関数は、上記の会合体固定座標とチャンネルごとの分子固定座標の関係より会合体固定座標で書くことができる。

$\tilde{\mathfrak{S}}^{\gamma=1}(\Xi^A, \Xi^B, \mathbf{P}^A, \mathbf{P}^B, \mathbf{p}^A, \mathbf{p}^B, \mathbf{D}^A, \mathbf{D}^B, \mathbf{R}^A, \mathbf{R}^B, \mathbf{r}^A, \mathbf{r}^B) = \tilde{\mathfrak{S}}^{\gamma=1}(\Omega^A, \tilde{\mathbf{P}}^A, \tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}}) \Big|_{R_G, P_G, D^{tot}, \Xi^{tot}}$   
ただし、 $\Omega^A, \tilde{\mathbf{P}}^A, \tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}}$  は座標  $\mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{R}_G, \mathbf{D}^{tot}$  に対応する運動量である。反応領域内の古典トラジェクトリー計算を利用することにより反応前後の原子の運動量と座標の対応を得るので、反応後の分布関数  $\mathfrak{S}(\Omega^A, \mathbf{P}^A, \tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}})$  は解析関数で記述できないが、会合体固定座標を用いて表される反応前の分布関数を用いた関数の形で書くことはできる。

$\mathfrak{S}(\Omega^A, \mathbf{P}^A, \tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}}) \Big|_{R_G, P_G, D^{tot}, \Xi^{tot}} = \mathfrak{S}(\tilde{\mathfrak{S}}^{\gamma=1}(\Omega^A, \mathbf{P}^A, \tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}}) \Big|_{R_G, P_G, D^{tot}, \Xi^{tot}})$   
上記の会合体固定座標とチャンネルごとの分子固定座標の関係より、反応後の原子の運動量と座標に対する分布関数は

$$\mathfrak{S}(\Omega^A, \mathbf{P}^A, \tilde{\mathbf{p}}, \mathbf{F}^A, \mathcal{R}^A, \tilde{\mathbf{r}}) \Big|_{R_G, P_G, D^{tot}, \Xi^{tot}} = \mathfrak{S}^{\gamma=1}(\Xi^A, \Xi^B, \mathbf{P}^A, \mathbf{P}^B, \mathbf{p}^A, \mathbf{p}^B, \mathbf{D}^A, \mathbf{D}^B, \mathbf{R}^A, \mathbf{R}^B, \mathbf{r}^A, \mathbf{r}^B) + \mathfrak{S}^{\gamma=2}(\Xi^\Gamma, \Xi^\Lambda, \mathbf{P}^\Gamma, \mathbf{P}^\Lambda, \mathbf{p}^\Gamma, \mathbf{p}^\Lambda, \mathbf{D}^\Gamma, \mathbf{D}^\Lambda, \mathbf{R}^\Gamma, \mathbf{R}^\Lambda, \mathbf{r}^\Gamma, \mathbf{r}^\Lambda)$$

となり、チャンネルに依存する分子間の相対配向と重心の相対座標で表せることを確認した。

以上の手続きにより、外部領域と反応領域を接続する境界において外部領域の分子の運動と反応領域の分子の運動を接続することができ、反応領域内の古典トラジェクトリー計算には反応領域での分子のポテンシャルエネルギー曲面の情報が含まれるので、凝集系における化学反応の古典動力学計算が実現できると考えられる。

**参考文献**[1] L. Sun and W. L. Hase (2003) In: K B Lipkowitz, R. Larter, T. R. Cundari and D B Boyd (eds) Reviews in computational chemistry, Vol 19. Wiley-VCH, New York pp. 79-135

[2] D.L.Bunker and B.S.Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1843