

2P128 GO 法による分子内水素移動反応の効率的分子動力学計算： 多価メタノールカチオンへの応用

(東大院理, 東北大院理[†]) ○ 中井 克典, 加藤 毅, 河野裕彦[†], 山内 薫

【序】 気相の炭化水素化合物に高強度の近赤外レーザーパルスを照射すると、極短時間内に水素が分子内移動した後に解離が起こったと考えられる実験結果が報告されている [1]. しかし、分子内で水素原子 (あるいはプロトン) が動きまわるその複雑な水素マイグレーションを理解するためには、そのダイナミクスについて理論的な指針を与える必要がある。

このような非平衡状態を初期状態として、短時間で進行する科学過程を理論的に取り扱うためには、核波束計算が最も適していると考えられる。しかし、一夫で、水素マイグレーションを起こすような分子では、その分子内自由度が大きく、現時点での最高性能の計算機であっても、取り扱うことのできる自由度の最大値には限界があり、メタノールのような 6 原子分子でさえ、全ての自由度を量子的に扱うことは現実的には不可能である。

核波束計算に変わる手法として、量子化学計算によって得られたポテンシャルエネルギー表面 (PES) を使った分子動力学法 (MD) による化学反応経路の追跡がある。我々はこれまで、レーザー電場中で誘起される C₆₀ の分子振動について全自由度を考慮した解析を行ってきた [2]. ところが、実験で得られる観測量を解析するためには、多数のトラジェクトリを計算し、その統計平均を取って議論をする必要がある。実際 MD 計算では、時間刻み毎に繰り返し量子化学計算を実行する必要がある、統計が取れるだけの本数のトラジェクトリを計算するためには量子化学計算の実行回数が膨大になってしまう問題があった。

そこで我々は、この問題点を解決するために Geographical Orienteering (GO) 法を開発し、その有効性を H₂O 分子を対象とした MD 計算で確認した [3]. 本発表ではメタノールの 2 価カチオンの解離反応に GO 法を適用する。

【GO 法】 気相にある単一分子を対象とする場合、分子の全エネルギーは保存する。すなわち、分子が取り得る構造は、ポテンシャルエネルギーが低い構造に制限されることに着目する。その領域を格子 { \mathbf{R}_k } で表現する。この時、分子の核座標 \mathbf{r} は必ずしも格子点上にある必要は無い。近接格子点 \mathbf{R}_k からのずれ $d\mathbf{r}$ を用いて $\mathbf{r} = \mathbf{R}_k + d\mathbf{r}$ と表現すると、MD 計算で必要となる分子のポテンシャルエネルギー $E(\mathbf{r})$ とその一次微分 $\partial E(\mathbf{r})/\partial r_i$ は、テイラー展開を用いて次式のように求めることができる。

$$E(\mathbf{r}) = E_k + \sum_i^{3n} \frac{\partial E_k}{\partial r_i} dr_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3n} \sum_j^{3n} \frac{\partial^2 E_k}{\partial r_i \partial r_j} dr_i dr_j + O(dr^3), \quad (1)$$

$$\frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial r_i} = \frac{\partial E_k}{\partial r_i} + \sum_j^{3n} \frac{\partial^2 E_k}{\partial r_i \partial r_j} dr_j + O(dr^2) \quad (2)$$

ここで、 n は原子のインデックスである。格子点 \mathbf{R}_k 上でのポテンシャルエネルギー E_k とその一次微分 $\partial E_k/\partial r_i$ 、二次微分 $\partial^2 E_k/\partial r_i \partial r_j$ は必要になった時点で量子化学計算により求める。

従来の direct *ab initio* MD では各時刻での構造 \mathbf{r} を入力として $E(\mathbf{r})$ と $\partial E(\mathbf{r})/\partial r_i$ を量子化学計算によって求めていたが、本方法では必要とされた格子点上でのみ E_k , $\partial E_k/\partial r_i$, $\partial^2 E_k/\partial r_i \partial r_j$ を求め、データベースに逐次保存していく。すなわち、既に計算された格子

点付近では、量子化学計算を実行することなしにトラジェクトリの時間発展が計算できるため、量子化学計算の実行回数を削減できる。また格子点での PES 情報を、原子のラベリングによらない分子内座標をインデックスとしてデータベースに保存することによって、データ量を最小に抑えた上で、データの高速保存・高速探索を実現できる。

一般に、MD 計算において全エネルギーの保存を実現するためには、時間刻みを短くすることが必要である。従来の *direct ab initio* MD では計算量が時間刻みに反比例して増加する。一方、GO 法では短い時間刻みを使っても同一の格子点を参照する回数が増えるのみで、量子化学計算の実行回数は増加しない。また、全てのトラジェクトリに対する計算精度が、実行順序に拠らないことも本手法の特徴であるといえる。

つまり、MD により分子構造の経時変化を追跡しつつ、逐次的に必要な格子点上での PES 情報を集積し、与えられた全エネルギー・初期構造に対して必要最小限の（部分的）ポテンシャル面を構築するのが GO 法である。複数の初期構造に対する長時間シミュレーションを実行すれば、最終的に、与えられた全エネルギーに対して大域的なポテンシャル面を効率的に構築することが可能となる。

【応用】 気体の重水素化メタノール (CD_3OH) に波長 800 nm、光強度 10^{14} W/cm²、パルス長 60 fs のレーザーパルス照射すると、 COD^+ と D_2H^+ に解離する経路が存在することが実験的に報告されている [1]。この反応経路として、 $\text{CD}_2\text{HOD}^{n+}$ の形状を経由した経路が想像されているが、その中間状態を実験的に観測することは困難である。

我々は、 CD_2HOD の形状を経由せずに $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ から直接 CDO^+ と D_2H^+ に解離する経路が存在することを、大野らの開発した SHS 法を用いて見出し [4]、同時に、*direct ab initio* MD 法を用いて、動力学的にも（すなわち、固有反応座標 IRC からそれら反応経路を経ても） $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ から直接 CDO^+ と D_2H^+ に解離し得ることを報告した [5]。

この動力学計算に GO 法を適用することによって、計算誤差を少なくし、かつ高速にトラジェクトリを計算実行することが可能となった。実際、*direct ab initio* MD 法と比べて、格段に少ない量子化学計算量で、直接 CDO^+ と D_2H^+ に解離するトラジェクトリを得ることができた。また、水素が分子内を移動している中間状態において、励起電子状態と基底電子状態が非常に近接する領域を通過していることもトラジェクトリの計算結果を解析することによって明らかになってきた。この事は電子励起状態への非断熱遷移が水素移動反応に強く影響を与えている可能性を示唆している。

講演では、メタノールの 2 価カチオンの解離反応を対象とした場合の、GO 法のパフォーマンスと、電子基底状態の断熱ポテンシャルを使った MD 計算結果の実験結果との比較を報告する。

【展望】 GO 法を用いると各格子点の計算を独立に行えるため、並列計算効率はほぼ 100 % である。したがって、GO 法は将来的な大規模並列計算機に非常に適したアルゴリズムの一つになると期待している。

【参考文献】 [1] Y. Furukawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 117; T. Okino et al., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 223. [2] K. Nakai et al., *Chem. Phys.* **2007**, *338*, 127. [3] 中井克典 他 第 2 回分子科学討論会 2E17; K. Nakai et al., to be submitted. [4] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277; S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742; K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933. [5] 中井克典 他 第 1 回分子科学討論会 4E17.