

実在系への展開を目指した第一原理反応ダイナミクス

(北大院理) 武次 徹也

【背景】分子理論は、Born-Oppenheimer 近似により長らく電子状態理論と反応動力学の分野に分かれて発展を遂げてきたが、近年のコンピュータの高度な発展と汎用的量子化学計算プログラムの充実化により、電子状態計算から得られるポテンシャル曲面のデータをそのまま分子力学計算に用いる「第一原理反応ダイナミクス」が実用的手法となってきた。Ab initio 電子状態計算で得られるポテンシャル勾配に基づく分子動力学(AIMD)法は、ポテンシャル関数を用いる従来の分子動力学計算に比べてコストはかかるが原理的には任意の化学反応に適用できる強みを持ち、その適用対象はますます広がっている。AIMD というアイデアそのものは 70 年代に提案されていたが、計算コストがネックとなって広がりを見せることはなく、その後 90 年代中頃より、HONDO, GAMESS, GAUSSIAN といった量子化学プログラムに AIMD コードが実装されて徐々に普及した。最近では、量子化学プログラムを subroutine のように利用して外付けのプログラムと結合させることにより、ab initio 計算に基づく分子動力学法、モンテカルロ法、経路積分モンテカルロ法、経路積分分子動力学法、振動分光計算法などへと展開する研究も見られるようになった。

我々のグループでは、AIMD 法を、実在系の多原子分子反応のダイナミクスを調べる手法としてその適用範囲をさらに広げていくために、以下に挙げるような拡張を行ってきた。

- ・電子励起状態ダイナミクスへの拡張 (Tully の surface hopping 法の実装)
- ・AIMD 計算のコスト削減 (RATTLE 法の実装)
- ・スピン-軌道相互作用を考慮したダイナミクス
- ・溶媒効果の取り込みによる溶液内光反応のダイナミクス (QM/MM 法の実装)
- ・トンネルダイナミクス (Makri-Miller の半古典法の実装)

本発表ではこれらの取り組みについて紹介し、今後の展望を述べる。

【研究内容】ここでは2つのカテゴリーに分けて研究概要を述べる。

(1) **励起状態ダイナミクス**： 電子励起状態に対して AIMD 法を適用するには、励起状態のポテンシャル曲面の勾配が必要となる。また、2つあるいはそれ以上のポテンシャル曲面が近接した非断熱領域での取扱いも考慮する必要がある。本研究では、Tully が提案した最少遷移数アルゴリズムを AIMD コードに実装し、surface hopping 法に基づき励起状態ダイナミクスを追跡するプログラムを開発した。このアルゴリズムでは、原子核は Newton の運動方程式に基づき時間発展させ、同時に電子波動関数を時間依存の Schrodinger 方程式に従って時間発展させる。電子波動関数は電子固有関数で展開され、各固有状態の確率振幅に基づき遷移確率が決まる。電子状態計算のレベルとしては、ポテンシャル曲面を広い領域にわたって記述することが可能である状態平均 CASSCF(SA-CASSCF)法を採用した。Tully の方法では、ポテ

ンシャル勾配に加えて断熱状態間の非断熱結合項が必要となるが、MOLPRO には SA-CASSCF レベルでの非断熱結合を計算するコードが実装されており、これを利用した。

非断熱遷移を考慮した AIMD 法を、解離性再結合反応 ($\text{HCNH}^+ + \text{e}$, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}$, $\text{HD}_2\text{O}^+ + \text{e}$, $\text{CH}_3^+ + \text{e}$)、光異性化反応 (スチルベン、アゾベンゼン)、光解離反応 ($\text{CH}_3\text{I} + h\nu$, スピン-軌道相互作用を考慮)、DNA 塩基 (シトシン) の光安定性の検証、へと適用し、反応機構、状態遷移機構を解明し、生成物の分岐比、励起寿命、エネルギー分布において実験値と良い一致を得ることに成功した。また、反応にそれほど関与しないと考えられる自由度を固定して分子動力学計算を行う RATTLE 法を AIMD コードに実装し、タイムステップを長めにとることを可能にしてコスト削減を実現にした。さらに QM/MM 法を AIMD コードに実装し、7-azaindole+ H_2O 、Coumarin151 の溶液内励起緩和過程のダイナミクスへと適用し、緩和機構に関する知見を得た。

(2) トンネルダイナミクス：生体分子で重要な役割を果たす励起プロトン移動では、トンネル効果による寄与を無視することはできない。AIMD 法では原子核の運動は古典力学に基づき扱われており、トンネル効果を見積もることはできない。一方、原子核の運動を量子力学的に扱う量子波束シミュレーションでは、計算コストの観点から適用系は小さな系に限られる。したがって、中規模サイズの分子系における励起プロトン移動のダイナミクスを調べるには、近似的手法の開発が不可欠である。我々は、Makri と Miller が提案した WKB 近似に基づく半古典法を AIMD コードに実装し、テスト計算として電子基底状態におけるマロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応へと適用した。Makri-Miller 法では、古典軌道がトンネル座標に関する転回点に到達するたびにトンネル経路を定め、純虚数となる作用積分を求めてトンネル振幅を計算し、累積トンネル振幅を多くの古典軌道で平均して時間微分することによりトンネル分裂を見積もる。マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応における IRC は遷移状態前後で大きく曲がることが知られており、自由度間に過剰なエネルギー移動がみられたことから、トンネルに直接係わる OO 環歪みと OH 伸縮振動の 2 自由度にのみ零点振動エネルギーを与え、それ以外の 19 自由度については古典的エネルギー kT を与え、bath mode の効果を評価した。AIMD シミュレーションの結果、同位体効果も含めてトンネル分裂の実験値をほぼ再現することに成功した。今後、本手法を励起プロトン移動の問題へと適用する計画である。

【謝辞】 共同研究者である以下の方々に感謝します：中山哲博士、大谷優介博士、神谷宗明博士、野呂武司博士、喜名大輔氏、小林雄太氏、原渕祐氏、渡邊由美子氏、栢沼愛博士、石井啓策博士

【参考文献】

- (1) T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophys. J.*, **608**, 323 (2004).
- (2) D. Kina, A. Nakayama, T. Noro, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *JPC A*, **112**, 9675 (2008).
- (3) Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, *JCP*, **131** (2009).