

4P11

Ab initio 分子動力学法によるトンネル効果へのアプローチ： Makri-Miller の半古典法の実装

(¹理研・計算科学研究機構、²北大院理) ○大谷優介¹ 武次徹也²

【緒言】

近年、ab initio 分子動力学(AIMD)法は化学反応ダイナミクスをシミュレートする方法として広く用いられている。AIMD 法は断熱ポテンシャル曲面上の原子核の運動を Newton の運動方程式に従って追跡する方法である。ポテンシャルエネルギーは古典軌道に沿った各点で ab initio 電子状態計算によって求めるため、あらかじめポテンシャル関数を作成する必要がなく、任意の化学反応に適用可能である。また、Surface Hopping 法[1]や、半古典 Ehrenfest 法[2]などと組み合わせることによって AIMD 法は非断熱遷移を伴う励起状態ダイナミクスに適用されており、今日ではワークステーションレベルの計算機で数十原子の励起状態ダイナミクスシミュレーションが可能になっている。

しかし、AIMD 法では原子核の運動は古典力学に基づき取り扱っているため、原子核の量子効果が考慮されていない。トンネル効果に代表されるような原子核の量子効果は、特に水素やプロトン移動反応で重要な役割をはたす。このような効果をあらわに取り扱ったシミュレーション手法が望まれるが、原子核の全ての自由度を量子力学的に扱うことは一部の小さな系に限られているため、AIMD 法のような古典的な分子動力学法の枠組みの中で量子効果を見積もることのできる手法が求められている。

本研究では、AIMD 法をトンネル効果が関与する系へ適用できる手法へと拡張し、非断熱遷移、トンネル効果を含んだ系へと適用可能な手法を開発することを目的とする。

【手法】

トンネル効果を考慮する方法として Makri-Miller の半古典法[3]を採用した。Makri-Miller の半古典法は、古典軌道を走らせ、転回点(トンネル透過の始点)に到達する度に半古典(WKB)近似のもとでトンネル振幅を見積もる。単位時間あたりのトンネル振幅の増加量から、トンネル確率、トンネル分裂などを見積もることができる。シンプルかつ計算コストも大きくないことから大きな分子や電子励起状態への適用も期待できる方法である。Makri-Miller の半古典法を AIMD コードに実装して、アンモニア

の傘反転運動とマロンアルデヒドの分子内水素移動反応へと適用し、振動基底状態におけるトンネル分裂とその同位体効果の計算を行った。

【結果と考察】

アンモニアとその重水素置換体の基準振動モードに対応する零点振動エネルギーを与え、古典軌道を走らせて Makri-Miller の方法を適用した。振動基底状態におけるトンネル分裂について、計算結果と対応する実験値を表 1 に示す。NH₃、ND₃ 共に実験値をよく再現していることがわかる。

表 1. トンネル分裂の計算値と実験値(cm⁻¹)

	Cal.	Exp.[4]
NH ₃	0.87	0.79
ND ₃	0.078	0.053
HOCH=CH-CHO	19.8	21.6
DOCH=CH-CHO	2.28	2.9

つづいてマロンアルデヒドの分子内水素移動反応へと適用した。マロンアルデヒドは 21 自由度と自由度が大きく、各自由度に零点振動エネルギーを与えると本来はトンネル効果により起こる水素移動が古典的に障壁を越えて生じるケースが見られたため、初期条件として、重要な自由度 (O-O 環歪、O-H 伸縮) にのみ対応する零点振動エネルギーを与えることにした。全自由度を考慮するために他の 19 の振動自由度には温度に対応する古典的なエネルギー(=NkT、N: 自由度の数、k: ボルツマン定数、T: 温度)を与え、古典トラジェクトリを走らせて Makri-Miller の半古典法を適用した。シミュレーションの結果、トンネル分裂は温度 T に依存し (ただし T は実際の温度ではなくエネルギーの大きさを表すパラメータである)、温度が上るにつれてトンネル分裂が小さくなる傾向がみられたが、100K でトンネル分裂の値がほぼ収束をみせた。収束したトンネル分裂の計算結果を表 1 に示す。計算結果は、同位体効果を含めいづれも実験値をよく再現することが確認できた。

今後は励起状態で起こるトンネル反応への適用を計画している。

【References】

- [1] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990).
- [2] C. Zhu, S. Nangia, A. W. Jasper, and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. **121**,7658 (2004).
- [3] N. Makri and W. H. Miller, J. Chem. Phys. **91**, 4026 (1989).
- [4] V. Spirko, J. Mol. Spectrosc. **101**, 30 (1983); S. L. Baughcum, Z. Smith, E. B. Wilson, J. Am. Chem. Soc, **106**, 2260 (1984).