

【序】一昨年のも分子科学討論会では、量子統計力学に基づいた最小自由エネルギー経路（ここでは“量子的 IRC”と呼ぶことにする）を求めるための新しい第一原理シミュレーション手法を提案した[1]。これは、古典系の反応経路を特徴づけるものとして広く受け入れられている固有反応座標（intrinsic reaction coordinate, IRC [2]）のアイデアを、そのまま量子系に一般化したものである[3]。ただし、量子的 IRC の計算は、通常の古典的 IRC のように簡単に行くわけではなく、第一原理経路積分法[4]とストリング法[5]を組み合わせることで反応経路を最適化するので、計算量が大幅となる。本研究では、簡単なプロトン移動反応系を対象として、計算を実行し、反応経路の量子効果、温度効果、同位体効果を系統的に考察する。

【理論】 N 個の原子の重心（セントロイドという[6]）の質量加重座標 $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ を変数とし、その座標空間における自由エネルギー面 $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ を次のように設定する [7,8]。

$$A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \equiv \beta^{-1} \log \rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$$

ここに、 $\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ は座標 $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ に関する確率分布である。Trotter 数を P とした経路積分表示において、有効ポテンシャルは [9]

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_{1,1} \dots \mathbf{r}_{N,P}) = \sum_{s=1}^P \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \omega_p^2 (\mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{r}_{i,s-1})^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{r}_{1,s}, \dots, \mathbf{r}_{N,s}) \right\}$$

である。ここに、 $\mathbf{r}_{i,s}$ は虚時間スライス s における原子 i の核座標である。これを用いて

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) &= \lim_{P \rightarrow \infty} \left\langle \prod_{i=1}^N \delta \left(\frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \sqrt{m_i} \mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{q}_i \right) \right\rangle_{PI} \\ &= Z^{-1} \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\prod_{i=1}^N \left(\frac{m_i P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3P}{2}} \int d\mathbf{r}_{i,1} \int d\mathbf{r}_{i,2} \dots \int d\mathbf{r}_{i,P} \right] \exp(-\beta V_{\text{eff}}[\mathbf{r}]) \left[\prod_{i=1}^N \delta \left(\frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \sqrt{m_i} \mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{q}_i \right) \right] \end{aligned}$$

と表される。 m_i は原子の質量、 Z は分配関数、 $\omega_p = \sqrt{P}/\beta\hbar$ 、 $\beta = 1/kT$ である。

自由エネルギー面 $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ において鞍点から極小点へ至る最急勾配の経路を量子的 IRC と定義する。一般に $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ 面の形には量子効果と温度効果がともに含まれているため、温度条件や同位体置換により経路が変わる。ただし、古典的極限 $\hbar \rightarrow 0$ または高温極限 $\beta \rightarrow 0$ では、 $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ は余分な定数を除いてポテンシャル面 $V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ に等しくなるため、量子的 IRC は通常の古典的 IRC に一致する。

量子的 IRC は探索するのに、次のような最適化アルゴリズムを採用した。すなわち、経路に沿ったセントロイド変数の M 個の組（イメージという[5]） $(\mathbf{q}_1^1, \dots, \mathbf{q}_N^1), \dots, (\mathbf{q}_1^M, \dots, \mathbf{q}_N^M)$ を発

生させ、①それぞれにかかる力の平均値を第一原理経路積分法で計算し、②力をもとにストリング法によってイメージの位置を更新する、というものである。イメージの位置が動かなくなるまで、①と②を交互に繰り返す。

【結果】まず、分子内プロトン移動の例として、 NH_3 の反転反応を対象とした。図1は、 NH_3 の反転の実際の計算のスナップショットである。イメージ数を $M=41$ とし、古典的 IRC 上を初期配置とした。それぞれ Trotter 数 $P=16$ とした *ab initio* 経路積分ハイブリッドモンテカルロシミュレーション[10]を 500 ステップ行うごとに、ストリング法によりイメージの位置を更新した。イメージの更新は 40 回行ったが、後半の 20 回はほとんど動いていない。図2は最適化された反応経路における自由エネルギープロファイルである。温度上昇や重水素置換にともない量子効果が小さくなり、古典のプロファイルに近づく様子がわかる。

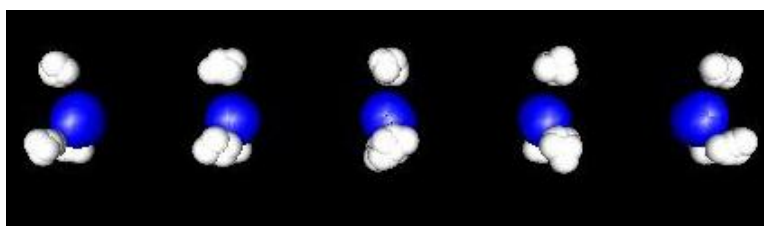


図1：スナップショット

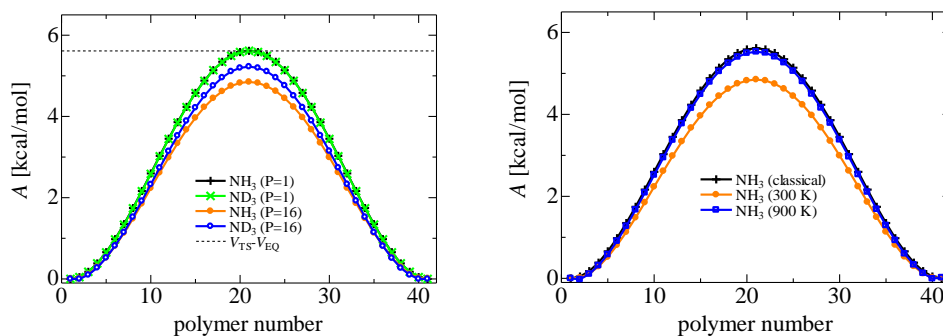


図2：自由エネルギープロファイル

次に、分子間プロトン移動の例として、 N_2H_5^- の反応のシミュレーションを行った。計算条件は上述のものと同様である。この場合は、量子効果によって最適な経路が短くなり、自由エネルギー反応障壁が劇的に下がる。詳しい結果は当日報告する予定である。

- [1] 志賀基之, 藤崎弘士, *分子科学討論会 2010*, 4E06. [2] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981). [3] M. Shiga, H. Fujisaki, *J. Chem. Phys.* **136**, 184103 (2012). [4] M. Shiga, M. Tachikawa, S Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001). [5] D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **104**, 4077 (1996). [5] W. E, W. Ren, E. Vanden-Ejinden, *Phys. Rev. B* **66**, 052301 (2002); *J. Chem. Phys.* **126**, 106103 (2007). [6] R. P. Feynman, A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965). [7] M. J. Gillan, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 563 (1987). [8] G. Mills, H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1124 (1994). [9] D. Chandler, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4078 (1981). [10] K. Suzuki, M. Tachikawa, M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **132**, 144108 (2010)