

3P107

多成分-NEB 法の開発と応用計算

(岐阜大・工*, 横浜市大院・生命ナノ**)

○宇田川太郎*, 鈴木机倫**, 立川仁典**

Development of the multicomponent molecular orbital-nudged elastic band method and its application

(Gifu Univ.* , Yokohama City Univ.**)

○Taro Udagawa*, Kimichi Suzuki**, Masanori Tachikawa**

【序】 我々はこれまでに、分子軌道の概念をプロトンのような軽い原子核にまで拡張した新しいタイプの第一原理計算手法である、多成分分子軌道(MC_MO)法および多成分密度汎関数理論(MC_DFT 法)を開発し[1]、様々な系における H/D 同位体効果を解析してきた。しかしながら、これまでに MC_MO 法および MC_DFT 法を化学反応解析へと応用した例は僅かしか報告されていない[2,3]。これは、MC_MO 法において量子粒子として取り扱った原子核を含む振動モードは従来の基準振動解析では得られないため、反応の遷移状態構造を定義することが困難なことが原因である。そのため、これまでの MC_MO 法を用いた化学反応解析は、遷移状態構造が対称性から決定可能な系[2]、もしくは、予想される遷移状態構造付近の有効ポテンシャル曲面を直接計算可能な比較的小規模な系[3]に限られていた。そこで本研究では、MC_MO 法による化学反応解析を様々な系へ適用可能とするため、MC_MO 法と、エネルギーの一次微分のみで遷移状態構造を求めることが可能な Climbing image-nudged elastic band (CI-NEB)法[4]とを組み合わせた MC_MO-CI-NEB 法を開発し、種々の分子内水素移動反応における速度論的同位体効果の解析を試みた[5]。

【理論】 NEB 法では、 $[\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$ で表される $N+1$ 個のイメージを仮想的なバネでつなぎ、 \mathbf{R}_1 から \mathbf{R}_{N-1} までのイメージを最適化することで反応経路を得る。ここで、 \mathbf{R}_i は各イメージの位置ベクトルであり、始点 \mathbf{R}_0 と終点 \mathbf{R}_N はそれぞれ反応物と生成物に対応するエネルギー極小値構造である。NEB 法ではあるイメージにかかる力は、次式により計算される。

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^s |_{\parallel} - \nabla V(\mathbf{R}_i) |_{\perp} \quad (1)$$

ここで右辺第 1 項はイメージ間を繋ぐバネに働く力の、反応経路に沿った成分である。本研究では、Henkelman らの評価式[4]に基づいて $\mathbf{F}_i^s |_{\parallel}$ を評価した。

【計算方法】 本研究では、水素移動反応 $\text{XHCHCHCHY} \leftrightarrow \text{XCHCHCHYH}$ ($X, Y = \text{O, NH, or CH}_2$)における H/D 同位体効果について、MC_MO-CI-NEB 法を用いて解析した。電子状態計算には HF レベルの MC_MO 法を、電子基底関数には 6-31G**を用いた。移動する水素原子核のみを波動関数として取り扱い、原子核基底関数には、s 型ガウス関数($\exp\{-\alpha(r - R)^2\}$)

を1つ用いた。また、反応中の原子核分布(軌道指数 α)の変化についても検討した。

【結果】図には、(X,Y) = (O,NH)について、軌道指数を $\alpha(\text{H}) = 24.1825$, $\alpha(\text{D}) = 35.6214$ に固定して解析した結果を示した。MC_MO-CI-NEB法を用いることで、これまで困難であった非対称な反応の遷移状態を求めることが可能となった。また、通常のHF法と、MC_MO-CI-NEB法で得られた反応経路は明らかに異なっており、移動する水素原子核の量子効果が、遷移状態構造のみならず反応経路にまで影響を及ぼしている様子が明らかとなった。また、表1には次式から計算した $T = 298 \text{ K}$ における $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値を示した。

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = \exp\{-(E_{\text{H}}^{\ddagger} - E_{\text{D}}^{\ddagger})/RT\} \quad (2)$$

表1より、MC_MO法により移動する水素原子核の量子性を直接考慮することで、従来のHF法に比べて $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値が大きくなることがわかった。これは、MC_MO法により、原子核の量子性の違いが引き起こす構造緩和の効果を直接的に取り込んだ結果であると

考えられる。また、反応中の原子核分布の変化を解析するため、各イメージにおいて原子核基底関数の軌道指数を最適化しながらMC_MO-CI-NEB計算を行った。ここでは、(X,Y) = (O,O)における活性化エネルギーと $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値を表2に示した。原子核基底関数中の軌道指数を最適化することで、各状態のエネルギーが安定化し、結果として活性化エネルギーがH体では2.4 kJ/mol, D体では1.8 kJ/molほど小さくなり、 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値にも影響を与えた。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, 290, 437 (1998), T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 125, 244105 (2006). [2] Y. Kikuta, T. Ishimoto, U. Nagashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 81, 820 (2008). [3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, H. Tokiwa, U. Nagashima, *Chem. Phys.*, 314, 231 (2005). [4] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 113, 9489 (2000), G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, 113, 9901 (2000). [5] T. Udagawa, K. Suzuki, M. Tachikawa, *ChemPhysChem*, *accepted*.

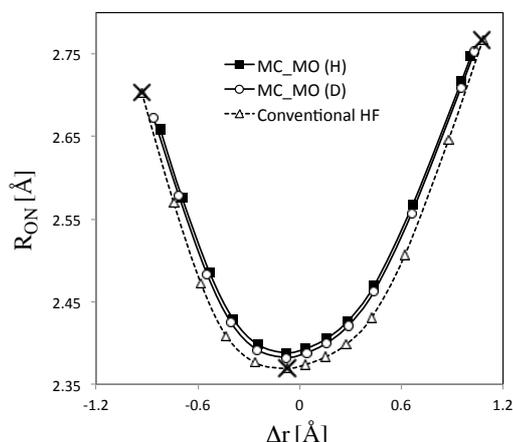


図 従来のHF法およびMC_MO-CI-NEB法により求めた(X,Y) = (O,NH)におけるH体, D体の最小エネルギー経路

表1 HF法およびMC_MO-HF法による $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値

(X,Y)	Direction	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$		
		Conventional HF	MC_MO-HF	exp
(O,O)		4.9	6.2	
(NH,NH)		4.5	9.2	
(CH ₂ ,CH ₂)		4.0	7.5	12.2 ^{*1}
(O,NH)	Forward	5.2	5.5	
	Reverse	4.3	9.7	
(O,CH ₂)	Forward	5.4	9.5	
	Reverse	4.1	14.0	
(NH,CH ₂)	Forward	5.0	11.0	
	Reverse	4.1	12.0	

*1 at 298K [W. R. Roth, J. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 699, 24 (1966)].

表2 単一の軌道指数(fix)および最適化した軌道指数(opt)により求めた活性化エネルギー ΔE^{\ddagger} と $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 値

	ΔE^{\ddagger} [kJ/mol]		$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
	H-species	D-species	
α (fix)	26.7	31.2	6.2
α (opt)	24.3	29.4	7.9
Δ^{\ddagger}	-2.4	-1.8	1.7

*1 α (opt)による値と α (fix)による値の差