

振動マッピングによる AIMD 古典軌道解析手法の開発

(北大院総合化学¹, 北大院理²)○佐藤壮太¹, 原渕祐², 小野ゆり子², 武次徹也²

Vibrational mapping-based AIMD approach to chemical reactions

(Hokkaido Univ.)

○Sota Satoh, Yu Harabuchi, Yuriko Ono, Tetsuya Taketsugu

【研究背景】近年の計算機性能の向上により、原子に働く力を *ab initio* 電子状態計算または DFT 計算により求め、Newton の運動方程式を解くことにより、結合解離や結合生成を伴う化学反応過程のダイナミクスを追跡することのできる *ab initio* 分子動力学(AIMD)法が様々なタイプの化学反応へと適用されるようになり、実在分子系の化学反応ダイナミクスを調べる実用的手法として確立してきた。AIMD 計算では、分子の全自由度があらわに考慮されるため、最初に想定していない生成物が得られたり、重要な役割を果たす自由度が明らかになるなどのメリットがあり、反応分岐比や寿命など時間の関わる情報を得ることもできる。1995年、AIMD のコードが量子化学計算プログラム GAMESS に実装され、化学反応 $\text{SiH}_4 + \text{H}^- \rightarrow \text{SiH}_5^-$ へと適用された[1]。SiH₄ と H⁻ の衝突様式によって SiH₅⁻ における Berry pseudorotation のダイナミクスが変化する様子を解析するため、AIMD 計算から得られる古典軌道を分子の基準振動モードにマッピングして基準座標系へと変換する解析法が提案された。当時の研究では、基準振動ベクトルを定義する x-y-z 座標軸と古典軌道を記述する x-y-z 座標軸を合わせるために、反応過程で分子の対称性が崩れない理想的な衝突のみを初期条件とした古典軌道が調べられたが、より汎用的なダイナミクス計算に適用するためには、基準振動ベクトルを定義する座標軸と古典軌道を記述する座標軸を合わせるための基準が必要となる。本研究では、AIMD 計算で得られる古典軌道上の点のデカルト座標と基準振動を定義する平衡構造のデカルト座標の二乗和を最小化することにより座標軸を決め、AIMD 古典軌道を基準座標表示に変換して各自由度へのエネルギー分配の議論を可能にする、より汎用的な振動マッピングによる AIMD 古典軌道解析手法を開発する。

【解析手法】 AIMD 古典軌道から得られる各時刻の構造及び速度を基準振動モードに対してマッピングを行う手順を以下に示す。まず、参照点となる平衡構造で基準振動解析を行い、基準振動ベクトルを求める。次に、平衡構造から AIMD 古典軌道の時刻 t における構造への変位ベクトルを求め、それを基準振動方向に射影する(式(1))。その際、平衡構造の xyz 座標に合わせて時刻 t における構造との間の距離が最小となるように座標軸を定義する。これにより、分子の対称性が崩れ回転運動を伴う場合でも基準座標への変換が可能となる。

$$\vec{L}_i \cdot \mathbf{M}^{\frac{1}{2}}(\vec{\mathbf{R}}(t) - \vec{\mathbf{R}}_0) = Q_i(t) \quad [i = 1, 2, \dots, 3N-6] \quad \dots \quad (1)$$

$$\vec{L}_i \cdot \mathbf{M}^{-1} \cdot \vec{V}(t) = P_i(t) \quad [i = 1, 2, \dots, 3N-6] \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 \vec{L}_i は基準振動ベクトル、 \mathbf{M} は質量行列、 \vec{R}_0 は平衡構造のデカルト座標、 $\vec{R}(t)$ と $\vec{V}(t)$ はそれぞれ時刻 t における分子の座標と速度、 $Q_i(t)$ と $P_i(t)$ は i 番目の基準座標とその共役な運動量である。ここで、以下の式(3)、(4)に従い、得られた $Q_i(t)$ と $P_i(t)$ からポテンシャルエネルギー(E_{ipot})と運動エネルギー(E_{ikin})を基準振動モード毎にそれぞれ求める。

$$E_{ipot} = \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \quad \dots \quad (3)$$

$$E_{ikin} = \frac{1}{2} P_i^2 \quad \dots \quad (4)$$

λ_i は各基準振動モードの固有値であり、力の定数に対応する。(3)式は調和近似に基づいており、古典軌道が平衡構造から大きくずれるほど非調和項の影響で実際のポテンシャルエネルギーからずれ、物理的意味を失うが、該当する自由度が獲得しているエネルギー量の指標にはなる。こうして得られた E_{ipot} と E_{ikin} から各基準振動モードに分配されたエネルギーを定義し、古典軌道に沿ったエネルギーの時間変化を議論することができる。

【適用計算】我々は最近、実験と理論計算との共同研究として、1,2-ブタジエンの励起状態から基底状態への失活機構のダイナミクスを調べた[2]。実験では、1,2-ブタジエンの時間分解イオン化スペクトルを測定することにより、励起状態から基底状態に失活後、HOMOバンドに対応するスペクトルピークがおおよそ 200 cm^{-1} で振動することが示された。一方、1,2-ブタジエンの基底状態における振動解析計算から、アレン部分の変角振動に対応する振動モードが約 200 cm^{-1} の振動数を持つことがわかった。励起状態 AIMD 計算で得られた分子の構造変化も併せて考慮することにより、実験で見られたスペクトルピークの振動はこの変角振動に由来すると結論づけた。しかし、この議論は最初に仮定した2つの内部自由度による古典軌道の解析に基づいており、全自由度を考慮したより定量的な議論が必要である。

そこで今回、1,2-ブタジエンの励起状態 AIMD 計算で S_1 - S_0 状態の交差領域に到達した構造から出発して基底状態 AIMD 計算を行い、古典軌道に沿って振動マッピング解析を適用して分子の振動エネルギー分配を議論する。以前の研究では定性的な説明しかできなかった光反応における基底状態へ失活後の分子の振動励起について、定量的な説明を試みる。詳細な結果は当日発表する。

【参考文献】

- [1] T. Taketsugu and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **99**, 8462 (1995); **99**, 14597 (1995).
 [2] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2463-2468 (2015).