

(早大理工)○山内佑介・中井浩巳

【緒言】

化学反応は全系のポテンシャルエネルギー超曲面上の安定な経路に沿って進行するが、それにとともなう局所的なエネルギー変化が問題になることも多い。たとえば金属表面における活性点の移動や、タンパク質の特定部位の不安定化により進行する反応などがそれである。しかしながら局所的なエネルギー変化を見積もるための理論的な方法はそれほど多くない。Ab initio 計算の結果に対する新しい解析手法として、最近当研究室によって energy density analysis (EDA) が提案された^[1]。この手法は Kohn-Sham の密度汎関数理論 (KS-DFT) に基づいて分子の全エネルギーを各原子に分割することで、全系におけるエネルギー的に安定あるいは不安定な部位が記述できる。これまでに異性化反応や表面系の吸着反応に対して EDA を用いた研究が行われ、その有効性が確認されている^[2, 3]。

一方、化学反応における原子核の運動を時々刻々と追跡するためのツールとして ab initio molecular dynamics (AIMD) シミュレーションが存在する。この方法では ab initio 計算によって得られた力場を用いて古典運動方程式を解くことで、従来の方法では困難であった結合の生成や開裂を伴う化学反応のダイナミクスを取り扱うことができる。例えば我々は AIMD シミュレーションを用いてクラスターイオン衝突反応のメカニズムについて研究を行った^[4]。

本研究では特に化学反応中のエネルギー移動過程に対する理論的アプローチとして、EDA と AIMD シミュレーションを組み合わせた AIMD/EDA を提案する。これにより分子内あるいは分子間における局所的なエネルギーの移り変わりを直接観察することが可能となる。

【計算方法】

EDA によって分割された各原子のエネルギーは以下の式となる。

$$E^A = T_S^A + E_{NE}^A + E_{CLB}^A + E_{XC}^A + E_{NN}^A \quad (1)$$

右辺の各項はそれぞれ運動、核電子引力、古典的クーロン、KS 交換相関、核間反発のエネルギーを示している。ここで KS 交換相関エネルギーを除く各エネルギーは、Mulliken の電子密度解析の手続きと同様にして、KS 軌道について和をとることで各原子に分割される。たとえば

$$E_{CLB}^A = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in A} (\mathbf{P}\mathbf{G})_{\mu\mu}, \text{ where } G_{\nu\mu} = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} (\chi_{\nu} \chi_{\mu} | \chi_{\sigma} \chi_{\rho}) \quad (2)$$

である。また KS 交換相関エネルギーは、

$$E_{XC}^A = \sum_g^{\text{GRID}} \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) F_{XC}(\mathbf{r}_g) \quad (3)$$

として定義されている。ここで ω_g はグリッドの重み、 p_A は分割パラメータである。

AIMD における MD 部分には以下に示す速度 Verlet アルゴリズムを利用している。

$$\mathbf{r}^{n+1} = \mathbf{r}^n + \Delta t \mathbf{v}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \mathbf{f}^n \quad (4)$$

$$\mathbf{v}^{n+1} = \mathbf{v}^n + \frac{\Delta t}{2m} (\mathbf{f}^{n+1} + \mathbf{f}^n) \quad (5)$$

ここで Δt は MD における時間ステップである。AIMD/EDA のために、本研究室で独自に開発された EDA および MD プログラムを電子状態計算プログラムである GAMESS とリンクして実行した。

【結果と考察】

AIMD/EDA の信頼性を確認するために、300K における水クラスターイオンダイマー $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ とアンモニアクラスターイオンダイマー $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ に対して計算を行った。AIMD シミュレーションによる 1ps の時間の軌道が得られた。これらのクラスターイオンは 1 つのプロトンを中心として各モノマーが左右に配置した構造をもつ。中心のプロトンから、2 つのモノマーまでの距離をそれぞれ R_1 、 R_2 とする。平衡構造は $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ と $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ の前者が $R_1-R_2=0$ 、後者が $R_1-R_2 \neq 0$ である。Fig. 1 は構造の時間変化を示している。 R_1+R_2 と R_1-R_2 はそれぞれモノマー間の距離と中心プロトンの運動に対応している。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ のプロトン移動と比べて、 $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ の方が振動の周期や振幅が大きい。Fig. 2 は EDA によって中心プロトンと各モノマーに分割されたエネルギーの時間変化を示している。分割されたエネルギーの変化について、まず中心プロトンのエネルギーの振舞は R_1+R_2 というモノマー間の振動に対応している。すなわちフレーム分子の振動に対して中心プロトンが安定化または不安定化する様子を記述している。またモノマーのエネルギーは $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ では周期的であるが $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ では乱雑である。これらの結果から $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ は平衡位置まわりで微小振動しており、対する $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$ は対称な 2 つの平衡構造の間を大振幅振動しているという描像を得ることができた。

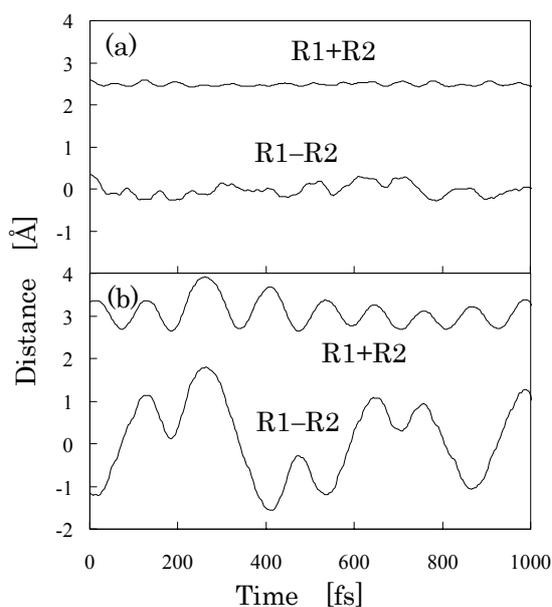


Fig.1. Reaction coordinates by AIMD simulation of (a) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ and (b) $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$. R_1 and R_2 means the distances between center hydrogen to monomers.

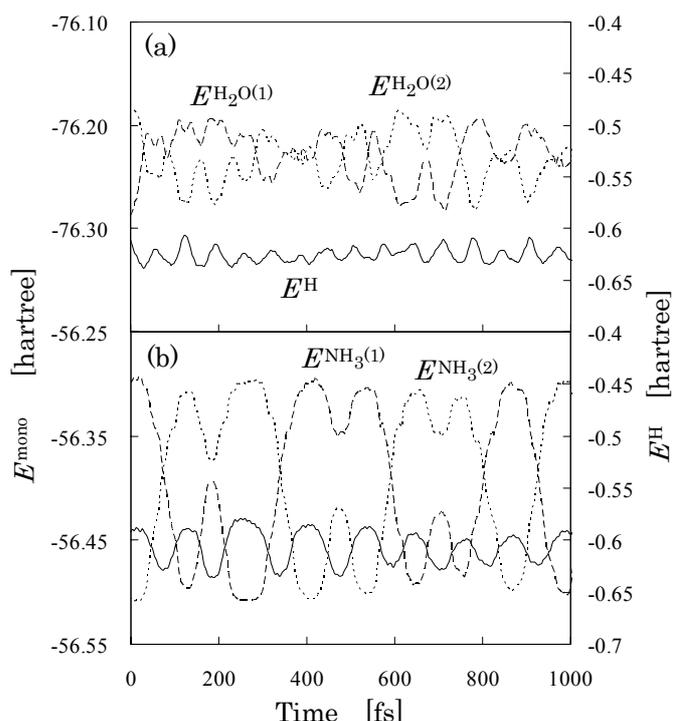


Fig.2. Energy components by AIMD/EDA of (a) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ and (b) $\text{H}^+(\text{NH}_3)_2$. E^{mono} and E^{H} indicates energy of monomer and center proton, respectively.

-
- [1] H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 363, 73-79 (2002).
 [2] H. Nakai, K. Sodeyama, Chem. Phys. Lett., 365, 203-210 (2002).
 [3] Y. Kawamura, H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 368, 673-679 (2003).
 [4] H. Nakai, Y. Yamauchi, A. Matsuda, Y. Okada, K. Takeuchi, J. Mol. Structure (THEOCHEM), 592, 61-67 (2002).