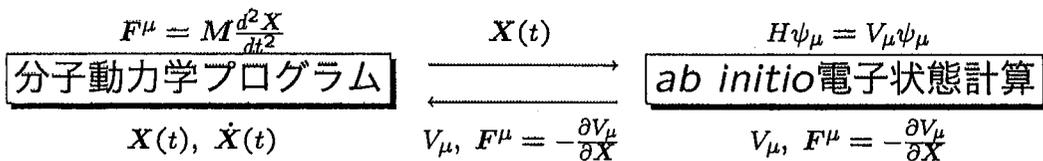


核の量子効果を考慮した ab initio 分子動力学法の開発

学位論文内容の要旨

近年、コンピュータの性能向上により ab initio 分子動力学(AIMD)法が広く用いられるようになってきている。AIMD 法は ab initio 電子状態計算から各原子に働く力を計算し、Newton の運動方程式を数值的に積分することによって反応をシミュレートする方法である。原子核がポテンシャルエネルギー曲面上を運動する様子を追跡することにより、ポテンシャル曲面の形状からではわからない化学反応の動的な描像を理解することができる。ポテンシャル関数を必要とせず、任意の分子系へと適用可能な汎用性の高い手法であり、これからも応用範囲は広がっていくと考えられる。下図に AIMD の概念図を示す。ある時刻 t での核座標 $\mathbf{X}(t)$ に対して電子状態を計算し、 μ 番目のポテンシャル曲面上で各原子核に働く力 $\mathbf{F}^\mu(t)$ を計算する。Newton の運動方程式に基づき $\mathbf{F}^\mu(t)$ を用いて分子系の座標を微小時間 Δt だけ進め、 $\mathbf{X}(t + \Delta t)$ を計算する。この手続きを繰り返し、分子の古典軌道を得る。



AIMD 法では原子核を古典的に扱っており、核の量子効果が考慮されていない。ポテンシャル曲面が擬縮退するような領域では分子系を一方の断熱状態にアサインする描像は崩れ、非断熱遷移を考慮する必要が生じる。また、水素のように軽い原子では量子的なトンネル効果が見られる。多原子分子系の原子核の運動を量子力学に基づきシミュレートすることは計算コストの観点から不可能であるため、古典的な分子動力学の範囲で量子効果を適切に考慮する手法が必要になる。そのような取り組みは古くからあり、非断熱遷移やトンネル効果を分子動力学法の枠組みで取り扱う近似的な手法がいくつか提案されているが、長らくその適用は簡単なモデル系に限定されていた。しかしここ数年 AIMD 計算が可能になってきたため、これらの近似法もようやく実際の分子系へ適用する実践の段階となった。本研究ではこれらの手法を AIMD 法に実装し、応用計算を通して核の量子効果を考慮した実践的なシミュレーション手法の開発を行う。

非断熱遷移を考慮する方法として、Surface Hopping(SH)法の一つである Tully の最少遷移数アルゴリズム [1]を採用した。SH 法は時間依存の Schrödinger 方程式を数值的に積分して電子波動関数の確率振幅の時間発展を追跡し、原子核が滞在する電子状態から遷移確率に応じて別の電子状態へ乗り移らせる方法である。また、多くの古典軌道を走らせることにより反応生成物の分岐比の議論も可能である。トンネル効果

を考慮する方法には、Makri-Miller の半古典法[2]を採用した。本方法では古典的に許された領域内で古典軌道を走らせ、反応生成物の方向に軌道が衝突する度に半古典(WKB)近似[3]のもとで透過波の振幅を計算し、単位時間の透過波の振幅から、透過確率、二極小ポテンシャルのトンネル分裂などを見積もる。計算手続きはきわめてシンプルであり、コストも大きくないことから、電子励起状態や大きな分子系への適用が期待できる。

Tully の最少遷移数アルゴリズムを AIMD に実装し、例としてアゾベンゼンの $n\pi^*$ 励起状態における cis-trans 光異性化反応をとりあげ、シミュレーションを通して反応経路、励起寿命、量子収率について詳細に解析を行なった。アゾベンゼンは AIMD 計算の対象としては大きめの分子で計算時間がかかるため、フェニル基の CH 伸縮振動を拘束することにより長いタイムステップの適用を可能にし、計算コストの削減を図った。内部自由度を拘束する RATTLE アルゴリズム[4]を AIMD に実装し、CH 伸縮振動への拘束が他の自由度や SH 法の精度に影響を与えないことを確認した上でアゾベンゼンへと適用した。反応機構は基本的に NN 結合を軸にフェニル基が回転する "rotation" に分類されるものであったが、cis→trans 異性化は従来考えられていた rotation とは異なり NN 部分がねじれるように回転することで構造変化しており、フェニル基の動きを最小限にとどめる機構であることがわかった。また、cis-trans、trans-cis 共に励起寿命と量子収率は実験値と良く一致し、非断熱遷移がかかわる動的な現象を第一原理計算により再現することに成功した。

Makri-Miller の半古典法を AIMD プログラムに実装し、アンモニアの傘反転運動、マロンアルデヒドの分子内水素移動反応へと適用した。Makri-Miller の方法は、作用が量子化されている古典軌道を走らせなければならないという制限があり、実際の分子系に対しては適用が難しい。本研究では応用計算を通して問題点を探り、簡便な解決法を与え、計算精度、適用可能性について検証を行った。アンモニアの傘反転運動は面外振動のほぼ一次元で表わされるシンプルな運動であり、本シミュレーションによりトンネル分裂に関しておおむね実験値と一致する結果が得られた。一方、マロンアルデヒドは重原子間で軽原子が移動する典型的な heavy-light-heavy システムであり、固有反応座標が遷移状態の前後で大きく曲がる。マロンアルデヒドに対し各モードに零点振動エネルギーを与えて古典軌道を走らせると、自由度間で大きくエネルギーが移動し量子条件を保つことができない。また、古典軌道が障壁を越えてしまうケースも見られ、そのままでは Makri-Miller の処方箋は適用できないことになる。そこで本研究では、Makri-Miller の定式が振動数と作用にしか依存しないことに注目し、量子条件はそれほど厳しいものではないとの考えのもと全自由度を 2 つに分け、トンネル効果に重要な自由度のみに量子的な零点振動エネルギーを与え、残りの自由度には温度に対応する古典的なエネルギー NkT (N は自由度の数、 k はボルツマン定数、 T は温度) を分配することとした。その結果、非物理的なエネルギー移動は起こらなくなり、トンネル分裂は実験値とおおむね一致することが確認できた。

本研究では Tully の最少遷移数アルゴリズムと Makri-Miller の半古典的手法を導入することにより、非断熱遷移およびトンネル効果を考慮した AIMD 法の開発を行なった。具体的な分子系への応用計算を通して計算上の問題点を一つ一つ解決し、実際にシミュレーションを行う際の計算スキームを確立するとともに、非断熱遷移あるいはトンネル効果が重要となる化学反応のシミュレーションに成功した。今後は、両者の効果が複合的に関わる「励起状態非断熱反応におけるトンネル効果」が重要となる反応系への適用を目指す。

Reference

[1] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**,1061 (1990).

- [2] N. Makri, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **91**, 4026 (1989).
- [3] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics - Nonrelativistic Theory* (Butterworth-Heinemann, 1981).
- [4] H. C. Andersen, *J. Comp. Phys.* **52**, 24 (1983).

学位論文審査の要旨

主査	教授	武次徹也
副査	教授	武田定
副査	教授	鈴木孝紀
副査	准教授	野呂武司

学位論文題名

核の量子効果を考慮した ab initio 分子動力学法の開発

分子科学において Born-Oppenheimer 近似により電子の運動と原子核の運動を分離して取り扱うアプローチが提案されて以来、原子核の位置を固定して電子状態のシュレーディンガー方程式を解く「電子状態理論」と原子核のダイナミクスを研究する「反応動力学」は長年にわたり互いに独立した分野として発展してきたが、近年の分子理論の進展と計算機の著しい発達、電子状態の方程式を解きながら原子核の運動を古典的に追跡する ab initio (第一原理) 分子動力学(AIMD)法のアプローチを可能にした。AIMD 法の登場により、一般の多原子分子系に対して全自由度を含む信頼性の高いポテンシャル曲面上での動力学研究が可能となり、プログラムの普及とともに応用研究も増加傾向にある。一方、AIMD 法では核の運動は古典力学に従って扱われるため、核の量子効果を取り込んだ動力学手法の開発が望まれている。一般に核の自由度をすべて量子力学的に扱うことはコストの観点から不可能であるので、AIMD 法に核の量子効果を取り込むことができれば、第一原理シミュレーションで扱うことのできる化学事象の領域は大きく広がることになる。特に最近では光化学で重要となる電子励起状態におけるダイナミクスに焦点をあてた理論開発が盛んになっており、世界的にも競争の激しい分野になっている。電子状態理論においても励起状態のポテンシャル曲面を高精度に見積もる手法が開発され、ポテンシャル勾配や非断熱結合項の計算も可能となってきたため、これらを利用して励起状態の動力学を研究する手法の開発が展開されている。

本論文は、核の量子効果として代表的な「非断熱効果」と「トンネル効果」に焦点をあて、AIMD プログラムに状態遷移法および半古典トンネルモデルを実装して汎用的なプログラムを開発することを目指したものであり、それぞれの効果について具体的に多原子分子系への適用を行って各手法の問題点を探り、より実用的な手法となるように展開を図っている。非断熱遷移を考慮する方法としては Tully の最少遷移数アルゴリズムを採用し、トンネル効果を考慮する方法には Makri-Miller の半古典法を採用している。Makri-Miller の方法では、古

典的に許された座標領域内で古典軌道を走らせ、反応生成物の方向に軌道が転回する度に半古典(WKB)近似のもとで透過波の振幅を計算し、透過確率、トンネル分裂などを見積もる。トンネル効果を考慮した AIMD 法の開発は世界的にもまだ例が無く、本研究がきっかけとなって今後発展していくことが期待される分野である。

非断熱遷移を考慮したダイナミクスでは、アゾベンゼンの $n\pi^*$ 励起状態における cis-trans 光異性化反応をとりあげている。計算コストを削減するための工夫として、一部の分子自由度を拘束する RATTLE アルゴリズムを AIMD コードに実装し、反応ダイナミクスにあまり関与しそうなフェニル基の CH 伸縮振動を拘束して長いタイムステップの適用を可能にした。この工夫によって計算コストを十分の一に減らすことに成功し、数百本の古典軌道を走らせることが可能となった。シミュレーションの結果、反応機構については単純な NN 周りの回転ではなく、NN 部分が最初にペダルのような動きを示してフェニル基の動きを最小限にとどめながら構造変化することを示し、励起寿命と量子収率についても実験値を非常に良く再現することに成功しており、その内容は高く評価される。

トンネル効果を考慮したダイナミクスでは、適用対象と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を取り上げている。アンモニアの反応については比較的簡単にトンネル分裂の実験値を再現したが、マロンアルデヒド (9 原子分子) の反応は固有反応座標が遷移状態の前後で大きく曲がることから自由度間のエネルギー移動が大きく、古典軌道の中には古典的に障壁を越えてしまうケースも見られた。そこで本論文では、マロンアルデヒドの自由度を 2 つに分け、トンネル効果に重要な 2 自由度には量子的な零点振動エネルギーを与え、残りの自由度には古典的なエネルギーを分配することにより非物理的なエネルギー移動を避ける手法を考案し、同位体置換体を含めトンネル分裂を定量的に見積もることに成功している。

これを要するに、著者は、非断熱効果とトンネル効果を考慮した実用的な AIMD 法の開発に成功したものと評価でき、第一原理シミュレーションの適用範囲の拡大に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。