

化学反応の量子化学：反応経路の幾何学とダイナミクス

(北大院理) 武次 徹也

E-mail: take@sci.hokudai.ac.jp

前田、大野、諸熊による反応経路自動探索法 (GRRM, AFIR) の開発により、化学反応の量子化学的研究は強力なツールを手にした。「反応経路」はポテンシャル曲面の形状で決まる静的な概念であるが、ダイナミクスを支配するのはポテンシャル曲面であり、反応経路は化学反応において最も重要な座標空間領域を提示する。本手法は、与えられた原子の組で決まる分子系の安定構造、遷移状態構造とそれらをつなぐ反応経路を量子化学計算に基づき網羅的に探索するアルゴリズムからなり、並列計算と相性が良く、孤立分子系基底状態の反応経路探索を出発点として、QM/MM 法との結合による複雑反応系や電子励起状態の関与する光反応、金属クラスターや表面触媒反応など、様々なタイプの化学反応への展開が試みられている。本講演では、化学反応を分子レベルで理解する上で基礎概念となる素反応の「反応経路」に立ち返り、その幾何学とダイナミクスの関係に焦点をあてた量子化学的アプローチについて概観する。

化学反応は、Born-Oppenheimer 近似に基づきポテンシャル曲面上の原子核の運動として記述される。化学反応を特徴づける反応経路は、福井により「固有反応座標 (IRC)」として数学的に定式化された。IRC は遷移状態構造から出発して荷重ヘシアン行列の負の固有値に対応する方向に原子座標を変位させ、ポテンシャル勾配の負の方向に軌跡をたどることによりポテンシャル曲面の極小点に至る仮想的な反応経路である。IRC 計算により、(1) 遷移状態が反応物、生成物につながることを確認でき、(2) 反応過程の直観的描像や電子波動関数の変化に基づく解釈が得られ、(3) 全自由度ダイナミクスへの展開が開かれる。IRC に基づき、反応経路に直交する方向に調和近似を適用することで全自由度が考慮された反応経路ポテンシャル曲面および反応経路 Hamiltonian が定義され、さらに振動断熱近似の適用により反応速度を簡便に見積もることができる。反応経路ポテンシャル曲面上で古典軌道計算を行えば動的に重要な座標領域を探索でき、その領域の *ab initio* データを内挿法で取り込むことにより反応経路ポテンシャル曲面を逐次改善していく手法も提案されている。

静的に定義された反応経路とダイナミクスの関係を調べるには、*ab initio* 計算によるポテンシャル勾配を利用した分子動力学 (AIMD) 法の適用が有効である。AIMD 計算による古典軌道を反応座標系で記述する解析法を導入し、実際の多原子分子反応に適用した例を紹介して、IRC の曲がりで決まる曲率座標が動的に重要となることを示す。さらに、反応座標と曲率座標で決まる 2 次元空間がトンネル効果を評価する上で重要となることを解説し、マロンアルデヒドについて全自由度を考慮したトンネル動力学計算を行った研究を紹介する。また、反応経路に直交した方向のポテンシャルの曲率が IRC に沿って正から負へと反転し、反応経路が分岐するケースを紹介し、反応経路の分岐が分子系の対称性を崩す場合と崩さない場合について解説した上で、その物理的意味について考察する。