

反応経路に基づく動力学効果の考察：曲率・分岐・遷移

(北大院理・北大 WPI-ICReDD) 武次 徹也

化学反応に対する量子化学的研究において、反応経路の概念は重要な役割を果たしてきた。現在多くの量子化学計算ソフトウェアに実装されている固有反応座標 (IRC) は、多原子分子反応の素過程に対し反応物、遷移状態構造、生成物をつなぐ 1 次元の反応経路として福井により導入され、1 次の鞍点と 2 つの極小点を結ぶポテンシャルエネルギー曲面上の最小エネルギー経路として定義される。IRC は反応進行に伴う分子構造と電子波動関数の連続的な変化を与え、反応機構や反応速度を議論する上での基礎となる。近年、大野、前田、諸熊らにより確立した反応経路自動探索法は、ADDF 法、AFIR 法により IRC のネットワークを自動的に網羅的に計算することを可能にした。IRC にそって反応が進行することを前提とした kinetic simulation の手法も整備され、量子化学計算に基づき複合的な複雑反応の機構も理解することが可能となりつつある。

一方、IRC はポテンシャルエネルギー曲面の形状に基づき定義された静的反応経路であり、動力学効果があらわには考慮されていない。Miller-Handy-Adams は、反応座標と振動座標に基づく反応経路ハミルトニアンを導入し、加藤、諸熊は反応経路の曲がりの特徴づける曲率成分を振動座標に分解することで IRC に沿った運動が振動励起を引き起こす動力学効果を議論した。Hase らは遷移状態から走らせた AIMD 古典軌道の 90% が IRC からそれと解離経路 (non-IRC 経路) をたどることを示し、IRC の曲率の重要性を議論している。また、IRC に直交した振動自由度方向に関するポテンシャル変化の曲率が正から負に反転する谷-尾根遷移 (VRT) 点は IRC の不安定性をもたらし、動的経路の分岐を引き起こす。IRC においては経路の曲がりを表す曲率と VRT により生じる経路分岐が動力学効果を議論する上でのキーコンセプトとなる。

講演者は、学位の研究の時に IRC に沿った VRT が二次ヤンテラー効果で説明できることを発見し、以後、経路分岐の研究に取り組んできた[1]。また、ポストドク時代の研究で AIMD 古典軌道を IRC に基づく反応座標、曲率座標、振動座標に基づき解析する手法を開発し、反応座標と曲率座標ではられる座標空間が分子系の古典的運動やトンネル経路を議論するうえで重要な役割を果たすことを示した[2]。これらはいずれも 1 つの IRC に対して動力学効果を調べた研究であるが、2012 年に前田が当研究室に加わることにより、複数の IRC からなるグローバル反応経路地図に基づき動力学効果を調べる研究に着手した。

本講演では、反応経路動力学のアプローチを概説した後、反応経路地図に基づき動力学効果を議論する研究として、グローバル反応経路地図に経路分岐を組み込む試み[3]とグローバル反応経路地図上で AIMD 古典軌道の軌跡を解析する手法の開発[4]を紹介する。後者では、AIMD 古典軌道が IRC ネットワークではられた座標空間の中を反応経路から別の反応経路へ遷移しながら進んでいく描像を提示する。

(1) T. Taketsugu, T. Hirano, JCP, **99**, 9806 (1993); T. Taketsugu, N. Tajima, K. Hirao, JCP, **105**, 1933 (1996); T. Yanai, T. Taketsugu, K. Hirao, JCP, **107**, 1137 (1997); Y. Kumeda, T. Taketsugu, JCP, **113**, 477 (2000); T. Taketsugu, Y. Kumeda, JCP, **114**, 6973 (2001); Y. Harabuchi, T. Taketsugu, TCA, **130**, 305 (2011); S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, K. Morokuma, IJQC, **115**, 258 (2015); Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, K. Keipert, M.S. Gordon, JCC, **37**, 487 (2016).

(2) T. Taketsugu, M.S. Gordon, JCP, **103**, 10042 (1995); JCP, **104**, 2834 (1996); T. Taketsugu, K. Hirao, JCP, **107**, 10506 (1997); K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, JCP, **115**, 10647 (2001).

(3) Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, JCP, **143**, 014301 (2015); JCP, **143**, 177102 (2015).

(4) T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, PCCP, **20**, 1364 (2018); T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, T. Taketsugu, JCTC, **14**, 4263 (2018); JCTC, **16**, 4029 (2020).