

## 反応経路網に基づく AIMD 古典軌道解析と金クラスターへの応用

(<sup>1</sup>北大院・総合化学、<sup>2</sup>北大院・理) ○堤 拓朗<sup>1</sup>、原 渕 祐<sup>2</sup>、小野 ゆり子<sup>2</sup>、  
前田 理<sup>2</sup>、武次 徹也<sup>2</sup>

## AIMD analyses based on global reaction route network and its application to gold cluster

(Hokkaido univ.) ○Takuro Tsutsumi, Yu Harabuchi, Yuriko Ono,  
Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

【背景・目的】 分子理論の発展と計算機の高速化に伴い、*ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算が化学反応の解析に用いられるようになった。AIMD 法は電子状態計算によって原子に働く力を求めながら原子座標と速度を時間発展させる解析手法であり、全自由度に関する運動が含まれた古典軌道が得られる。AIMD 古典軌道を解析することによって、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) におけるダイナミクスの追跡が可能となり、エネルギー的に到達可能な生成物へと至る様々なダイナミクスが解析可能になる。

一方、反応経路に基づく静的な解析のためには固有反応座標 (IRC) が広く用いられている。IRC は 1 つの遷移状態構造 (TS) と 2 つの極小構造 (MIN) をつなぐ反応素過程に対して定義され、IRC に沿った構造変化やエネルギー変化から反応過程の直観的イメージを得ることができる。近年、非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法<sup>[1]</sup>に基づく反応経路自動探索法<sup>[2]</sup>の開発によって、反応系の IRC を網羅したグローバル反応経路網が作成可能となった。すべての IRC が TS、MIN で結ばれたグローバル反応経路網を眺めることで化学反応全体の俯瞰的な議論が可能になり、エネルギー的に到達可能な反応経路などが理論的に求められている。

実際の化学反応では、分子系は運動エネルギーを持っているため、必ずしも IRC に沿った経路を辿るとは限らない。化学反応のダイナミクスによる効果をあらわに考慮した AIMD 計算を用いることで IRC 経路からの逸脱や分岐反応など、静的な IRC 計算では考慮されない化学反応の動的効果を議論することができる。

AIMD 法と ADDF 法は化学反応への動的・静的アプローチという異なる観点に基づいて発展した手法であり、化学反応の解析に対する異なるアプローチとして用いられてきた。本研究では、AIMD 古典軌道と反応経路網を組み合わせることによって、化学反応の新しい解析手法を提案し、従来法では考慮されなかった反応ダイナミクスを解析することを目的とする。

【解析手法】 AIMD 古典軌道上の任意の点に対して各 IRC 上の点からの距離  $d$  を算出し、距離に基づいて古典軌道を反応経路網上にマッピングする手法 (図 1) を開発した。距離  $d$  は  $3N$  次元 ( $N$  は原子数) の荷重デカルト座標空間における直線距離として定義した。本手法では、ある時刻にお

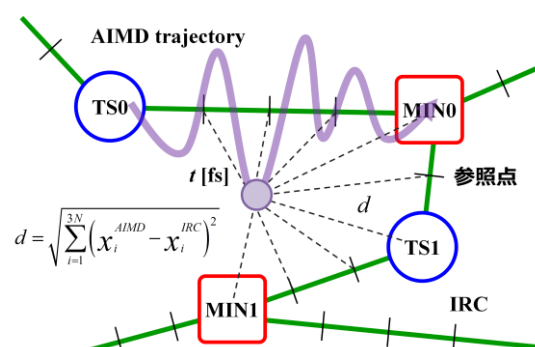


図 1. マッピング手法概念図。  $x_i^{AIMD}(t)$ 、 $x_i^{IRC}$  は古典軌道及び IRC 上の点の荷重デカルト座標を示す。

ける古典軌道の構造とすべての IRC 上の構造との距離を算出しながら、古典軌道を時間発展させることで、反応経路網上で古典軌道が運動する様子が追跡可能になる。

【計算対象】 本研究では  $\text{Au}_5$  クラスターの異性化反応を計算対象とした。 $\text{Au}_5$  クラスターの反応経路には、IRC に直交する PES の形状が谷から尾根に変化する VRT (valley-ridge transition) が存在し、VRT を経て分岐生成物へと進行することが報告されている<sup>[3]</sup>。分岐生成物は互いに同種核置換異性体の関係であり、反応経路網を用いた解析では同種核置換異性体が区別されないため解析が困難である。

本研究では、反応経路網上で同種核置換異性体を区別することにより、分岐反応におけるダイナミクスの効果を解析した。さらに、同種核置換異性体を区別しない反応経路網を用いることによって、グローバル反応経路網上における AIMD 古典軌道の運動を解析した。

$\text{Au}_5$  クラスターのグローバル反応経路網を図 2 に示す。最安定構造である MIN1 と TS1-1d をつなぐ IRC 上に VRT が存在し、分岐反応が起こることが報告されている<sup>[3]</sup>。本研究では、分岐反応におけるダイナミクスの効果とグローバル反応経路網上を運動する古典軌道の様子を解析するために、AIMD 計算の初期構造を TS1-1d とした。

【解析結果】 同種核置換異性体を区別した分岐反応の解析によって、AIMD 古典軌道の運動が VRT からの距離によって分類されることを見出した。さらに、古典軌道の動的経路は初期運動の方向と相関があることを見出した。また同種核置換異性体を区別しない反応経路網上に古典軌道をマッピングすることによって、古典軌道がグローバル反応経路網上に分布する様子を解析した。本手法によって、立体的な構造である TS1-1d が平面構造である MIN1 へと反応が進行した後、面外方向の余剰運動エネルギーによってエネルギー障壁の高い TS へと反応が進行する様子が得られた。本手法によって、グローバル反応経路網上における古典軌道の運動が解析可能になり、従来法では見出だせなかったダイナミクスの効果が議論可能になった。

#### 【参考文献】

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [2] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [3] Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **143**, 014301 (2015).

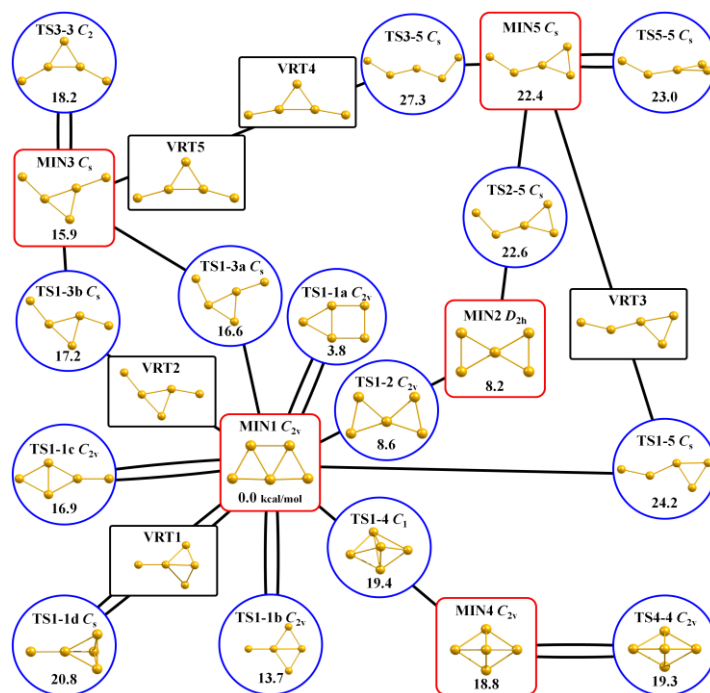


図 2.  $\text{Au}_5$  クラスターのグローバル反応経路網。黒線は IRC を示す。