

## AIMD古典軌道解析法の開発と金クラスター構造変化の解析

<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>

### Development of AIMD trajectory analyses based on the global reaction route map and its applications to Au<sub>5</sub> cluster transformation

○Takuro Tsutsumi <sup>1</sup>, Yu Harabuchi <sup>2</sup>, Yuriko Ono <sup>2</sup>, Satoshi Maeda <sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ., Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido Univ., Japan

#### 【Abstract】

*Ab initio* molecular dynamics (AIMD) has become one of the standard method to examine reaction dynamics of chemical reactions. By AIMD simulations, we obtain trajectories which can reach several different isomers or dissociated fragments within a given energy. In quantum chemical study, an intrinsic reaction coordinate (IRC), defined as a minimum energy path on a potential energy surface (PES), is a useful concept to describe the reaction pathway. Recently, an anharmonic downward distortion following (ADDF) method<sup>[3]</sup> and the concept of a global reaction route map (GRRM) have been developed. In this study, we propose a methodology to analyze AIMD trajectories based on GRRM, and applied it to structural transformations of the Au<sub>5</sub> cluster.

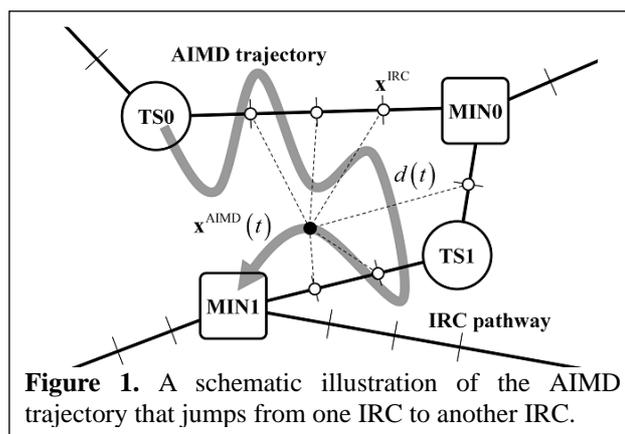
【研究背景・目的】 分子理論の発展と計算機の高速化に伴い、実験によるパラメータに依存しない *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 計算が可能になり、反応素過程のダイナミクスを調べる手法として用いられている<sup>[1]</sup>。AIMD 法では、第一原理計算によって得られるポテンシャル勾配から原子に働く力を求め、原子座標と速度を Newton の運動方程式によって時間発展させることで古典軌道を計算する。古典軌道は分子系の全自由度が考慮されているため、エネルギー的に到達可能な様々な生成物へ至る可能性がある。しかし、AIMD 計算によって得られるエネルギー、分子座標、速度といった膨大な情報から、計算者の想像を超えた反応素過程の情報を抽出することは難しく、起こり得るすべての素反応と古典軌道を照らし合わせる解析手法は存在しなかった。

量子化学計算に基づく化学反応の解析では、固有反応座標 (IRC)<sup>[2]</sup> が用いられている。IRC はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上で 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、大野、前田によって非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法<sup>[3]</sup> が提案され、PES の形状に基づいて 1 つの MIN から TS を系統的に求めることが可能になった。ADDF 法と IRC 計算を組み合わせることで反応経路の自動探索が可能になり、分子系の MIN、TS が IRC によって結ばれたグローバル反応経路地図 (GRRM) が作成可能になった。

しかし、実際の化学反応では、分子系は運動エネルギーを持って PES 上を運動するため、必ずしも IRC に沿った運動をするとは限らない<sup>[4]</sup>。AIMD シミュレーションでは IRC 経路の曲率による遠心力効果や生成物分岐のようなダイナミクスの効果を調べることが可能である。したがって、AIMD 計算によって得られる古典軌道を GRRM に基づいて解析する手法があれば、化学反応におけるダイナミクスの効果が議論可能

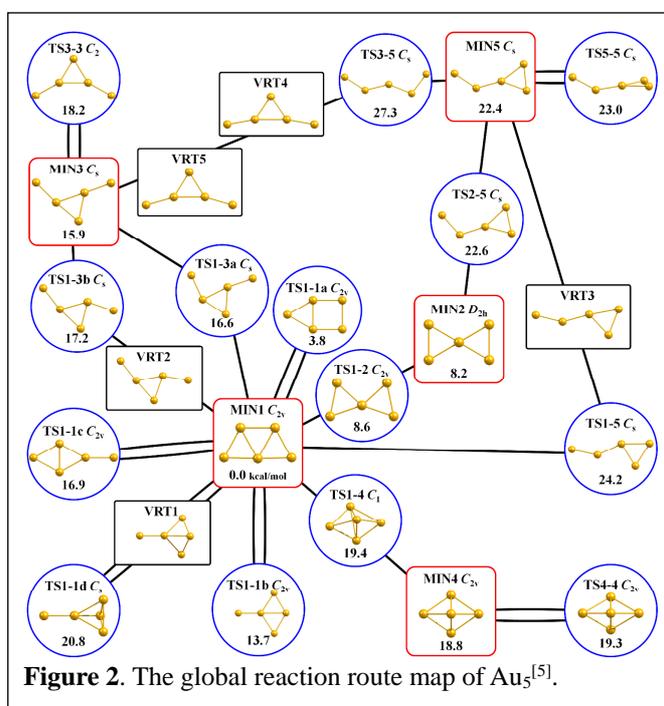
となる。本研究では、AIMD 法と ADDF 法を融合することで互いの長所を補完しあうダイナミクス解析手法を開発し、従来法では見出されなかった反応ダイナミクスを解析することを目的とした。

**【解析手法】** AIMD 古典軌道上のある時刻  $t$  における構造  $\mathbf{x}^{\text{AIMD}}(t)$  に対し、GRRM 上の参照構造  $\mathbf{x}^{\text{ref}}$  からの  $3N$  次元座標空間での距離  $d(t)$  を算出し、最短距離を与える参照点をアサインする (Fig. 1)。距離関数  $d(t)$  を AIMD 計算のシミュレーション時間に対して解析することで、反応経路地図上の古典軌道の運動を追跡することが可能となる。



**Figure 1.** A schematic illustration of the AIMD trajectory that jumps from one IRC to another.

**【解析対象】** 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 GRRM を Fig. 2 に示す。GRRM には IRC に直交する PES が谷から尾根に変化する谷-尾根反転 (VRT) 点が存在し、VRT によって反応経路が 2 つに分岐することが知られている<sup>[5]</sup>。 $\text{Au}_5$  クラスターの分岐反応によって生じる生成物は互いに同種核置換反転 (NPI) 異性体の関係になる。NPI 異性体とは同種核原子の置換または反転を考慮した異性体であり、原子間距離によって構造を区別する GRRM 上では区別されない。しかし、AIMD 計算では NPI 異性体は異なる構造として区別される。本研究では、GRRM に基づいて古典軌道を解析するために、GRRM 上の構造の NPI 異性体を考慮した解析を行った。



**Figure 2.** The global reaction route map of  $\text{Au}_5$ <sup>[5]</sup>.

**【解析結果】** NPI 異性体を考慮した GRRM に基づいて AIMD 古典軌道を解析することで、運動初期段階において NPI 異性体間を跳び移る運動や IRC から他の IRC へ乗り移る運動など、化学反応におけるダイナミクスの効果が明らかになった。今回の解析では、200 本の古典軌道に対して本手法を適用し、初期構造から最安定構造に至る経路全体を考慮した。発表当日は手法概要と解析結果について詳細に報告する。

### 【参考文献】

- [1] Taketsugu, T.; Tajima, A.; Ishii, K.; Hirano, T. *The Astrophysical Journal* **608**, 323-329 (2004).
- [2] Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **74**, 4161-4163 (1970).
- [3] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K.; Ohno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 1315-1334 (2014).
- [4] Kato, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **73**, 3900-3914 (1980).
- [5] Harabuchi, Y.; Ono, Y.; Maeda, S.; Taketsugu, T. *J. Chem. Phys.* **143**, 014301 (2015).