

## 振動マッピング法による1,2-ブタジエンのAIMD古典軌道の解析

<sup>1</sup>北大院・総化, <sup>2</sup>北大院・理

○小西里緒<sup>1</sup>, 高敏<sup>2</sup>, 堤拓朗<sup>1</sup>, 小野ゆり子<sup>2</sup>, 原渕祐<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>1,2</sup>

### Vibrational mapping analysis of *ab initio* MD trajectory on the dynamics of 1,2-butadiene

○Rio Konishi<sup>1</sup>, Min Gao<sup>2</sup>, Takuro Tsutsumi<sup>1</sup>, Yuriko Ono<sup>2</sup>,  
Yu Harabuchi<sup>2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

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

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

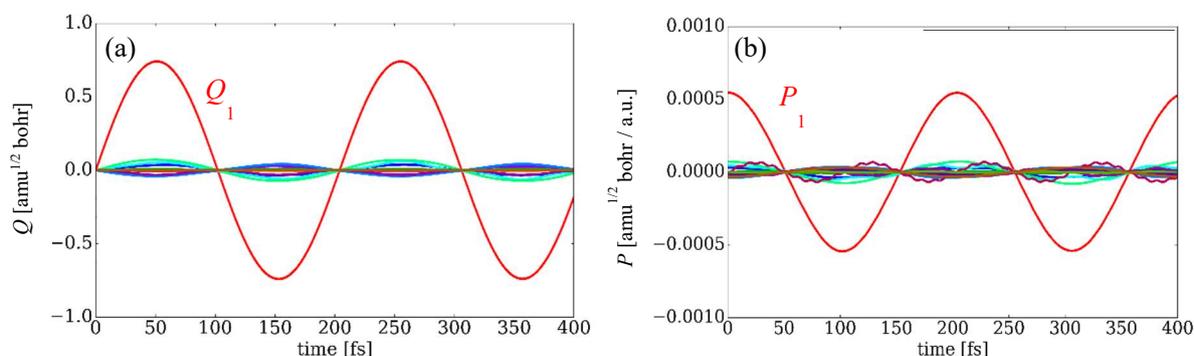
**【Abstract】** *Ab initio* molecular dynamics (AIMD) approach can track dynamics of chemical reaction processes from first principles by solving the Newton's equation of motion combined with atomic forces determined by *ab initio* electronic structure or DFT calculations. The energy distributions over the internal degrees of freedom through mode-mode couplings can be examined for real molecules. To develop a general method to examine the energy distributions on the basis of AIMD trajectories, we proposed a vibrational mapping analysis method by transforming atomic Cartesian coordinates and velocities to a normal coordinate representation. The method is applied to dynamics of 1,2-butadiene which is excited to the first excited state and returns to the ground state through a conical intersection.

**【研究背景】** *Ab initio* 分子動力学(AIMD)法は、原子に働く力を電子状態計算により求めながら Newton の運動方程式を数値的に解くことで、全自由度が考慮された古典軌道を得る方法である。AIMD 法は結合の解離・生成を伴う任意の化学反応過程に適用でき、モデルではなく実在分子のリアルな反応ダイナミクスを追跡することが可能であるが、各自由度へのエネルギー分配などを議論するための汎用的な解析手法が整備されているとは言えない。本研究では、AIMD 古典軌道に沿った原子座標・速度をデカルト座標表示から基準座標表示に変換し、各振動自由度のエネルギーを見積もることによりエネルギー移動を議論することのできる解析手法として、振動マッピング法を提案する。本手法により、ポテンシャルエネルギー曲面の非調和性に由来する振動モード間エネルギー移動を追跡することができる。本手法を、1,2-ブタジエンに対し平衡構造近傍で特定の振動モードを励起させたダイナミクスと、励起後に無輻射的に円錐交差を経由して基底状態へ戻ってきた後のダイナミクスへと適用し、二光子吸収による分光実験データ[1]を参照して議論する。

**【解析手法】** AIMD 古典軌道に沿った時刻  $t$  の分子座標  $\mathbf{x}(t)$  及び速度  $\mathbf{v}(t)$  を基準振動モードにマッピングする解析手順を示す。まず、 $N$  原子分子に対し参照点となる平衡

構造  $\mathbf{x}_{\text{eq}}$  で基準振動ベクトル  $\mathbf{L}_i$  ( $i=1,2,\dots,3N-6$ )を求める。次に、 $\mathbf{x}(t)$ と  $\mathbf{x}_{\text{eq}}$  の荷重座標における変位  $\mathbf{D}$  が最小になるように回転行列  $\mathbf{R}$  を求め、 $\mathbf{v}(t)$ にも同じ回転行列を作用させて荷重座標系に直し、基準振動ベクトルと内積を取ることで基準座標  $Q_i(t)$ と共役な運動量  $P_i(t)$ を求める。各振動モードのエネルギーは  $\{Q_i(t), P_i(t)\}$  が与えられれば調和近似で求めることができるが、ポテンシャルには非調和性によるずれがあることを考慮し、各振動モードの運動エネルギーの時間変化に基づきエネルギー移動を議論する。

**【結果と考察】** AIMD 古典軌道に沿って振動マッピングを行う汎用プログラムを作成し、1,2-ブタジエンの平衡構造近傍の振動および励起状態から基底状態への減衰後のダイナミクス解析へと適用した。電子状態計算には、結合解離を表現できる CASPT2 を使い、Molpro プログラムを使用した。まず、1,2-ブタジエンに対し平衡構造近傍で特定の振動モードを励起させた構造に対し解析を行った結果、最初に励起させた基準振動のみにエネルギーが大きく分布することを確認した。励起した 1,2-ブタジエンの基底状態への緩和後のダイナミクスについては、以前の研究で電子励起状態 AIMD 計算を行い、基底状態との交差領域で計算を止めた座標データがあるので[1]、これらの構造と速度を初期条件に採用し、電子基底状態に対して AIMD 計算を行った。AIMD 計算では、初期段階でメチル基やアレン末端に対応する  $\text{CH}_2$  が回転している様子が見られ、その動きに対応する振動モードが強く励起されていることが分かった。詳細な結果は当日発表する。



**Figure 1.** An example of variations of (a) normal coordinate and (b) its conjugate momentum for the normal mode 1 of 1,2-butadiene along the AIMD trajectory.

### 【参考文献】

[1] R. Iikubo, T. Fujiwara, T. Sekikawa, Y. Harabuchi, S. Satoh, T. Taketsugu, and Y. Kayanuma, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2463 (2015).