

反応経路網上における AIMD 古典軌道解析手法の開発と金クラスターへの応用

(¹北大院・総合化学、²北大院・理) ○堤 拓朗¹、原渕 祐²、小野ゆり子²、
前田 理²、武次徹也²

【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 計算によって得られる古典軌道には全自由度の情報が含まれているため、古典軌道を解析することで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る。一方、固有反応座標 (IRC) は反応経路に基づく解析として広く用いられており、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^[1]に基づく反応経路自動探索法^[2]の開発によって、IRC を網羅したグローバル反応経路網が作成可能となり、化学反応全体の俯瞰的な議論が可能になった。

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、化学反応の解析に対する異なる手法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、化学反応の新しいダイナミクス解析手法を提案し、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。

【計算】 AIMD 古典軌道上の任意の点に対して各 IRC 上の点からの荷重デカルト座標距離 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を開発した。本手法では、古典軌道の構造とすべての IRC 上の構造との距離を算出することで、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。本研究では、分岐反応が報告されている Au₅ クラスター^[3]の異性化反応を計算対象とした。Au₅ クラスターの分岐生成物は互いに同種核置換異性体であるため、分岐反応の解析では同種核置換異性体を考慮した反応経路網を作成する必要がある。本研究では、同種核置換異性体の区別の有無によって、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における AIMD 古典軌道の運動を解析した。

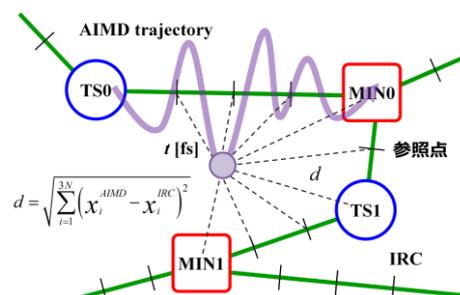


図 1. マッピング手法概念図

【解析結果】 分岐反応の解析から AIMD 古典軌道の運動が分岐点近傍からの距離によって分類され、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 TS が平面構造である MIN 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。

[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).