

反応経路地図上を運動するAIMD古典軌道の解析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

【研究背景】 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。AIMD 計算から得られる古典軌道は全自由度の分子運動が考慮されているため、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上でエネルギー的に到達可能な領域へ進行する。

反応経路に基づく解析では固有反応座標 (IRC) が用いられており、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が得られる。近年、非調和下方歪み追跡 (ADDF) 法^[1]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、すべての MIN と TS が IRC によって結ばれたグローバル反応経路地図 (GRRM) が作成されている。

実際の反応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 に沿って運動するとは限らず、ダイナミクスの効果も重要である^[2]。そこで本研究では、AIMD 古典軌道を GRRM に基づいて解析する新しい古典軌道解析手法を開発し、金クラスターの異性化反応におけるダイナミクスを追跡することで手法の有用性を実証することを目的とした。

【解析概要】 本手法では AIMD 古典軌道上のある時刻 t における構造 $\mathbf{x}^{\text{AIMD}}(t)$ と GRRM 上の参照構造 \mathbf{x}^{ref} の間の距離 $d(t)$ を算出することで古典軌道のマッピングを行う (Fig. 1)。また、今回の解析では同種核原子の置換または反転操作によって生じる同種核置換 (NPI) 異性体を考慮した。NPI 異性体は原子間距離によって構造を判定する GRRM では区別されないが、AIMD 古典軌道では区別される異性体である。今回は金 5 量体の異性化反応^[3]に関する 200 本の古典軌道を GRRM に基づいて解析した。

【解析結果】 AIMD 古典軌道に本手法を適用することで、反応初期において古典軌道が初期構造の NPI 異性体間を跳び移りながら IRC 近傍を運動する様子が見出された。また、86/200 の古典軌道は初期構造から IRC に沿って MIN に到達したが、それ以外の古典軌道は IRC から他の IRC に跳び移りながら MIN に到達することが明らかとなった (Fig. 2)。発表当日は手法概要と解析結果について報告する。

【参考文献】

- [1] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K.; Ohno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 1315-1334 (2014).
[2] Kato, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **73**, 3900-3914 (1980).
[3] Harabuchi, Y.; Ono, Y.; Maeda, S.; Taketsugu, T. *J. Chem. Phys.* **143**, 014301 (2015).

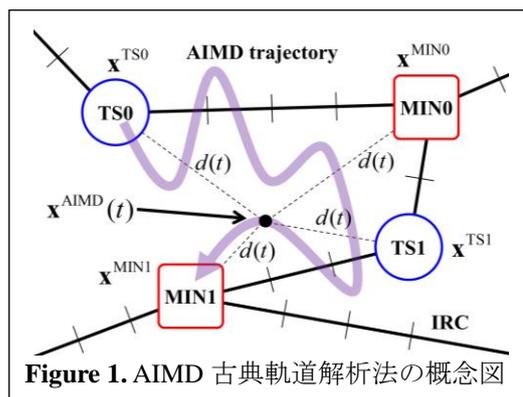


Figure 1. AIMD 古典軌道解析法の概念図

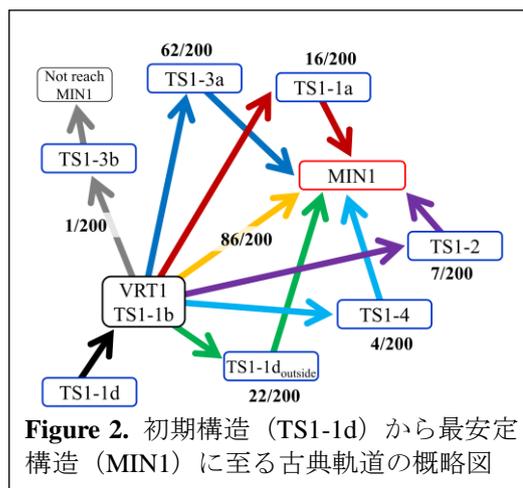


Figure 2. 初期構造 (TS1-1d) から最安定構造 (MIN1) に至る古典軌道の概略図