

次元縮約法による *ab initio* MD 古典軌道の射影と 動力学効果に関する理論的研究

¹北大院総合化学、²北大WPI-ICReDD、³中部大創発学術院、⁴北大院理

○堤 拓朗¹、小野ゆり子²、荒井 迅³、武次徹也^{1,2,4}

【研究背景】 固有反応座標 (IRC) は素反応に対して定義された静的反応経路であり、反応経路自動探索法により、すべての IRC が網羅されたグローバル反応経路ネットワークの概念が生まれた[1]。反応経路ネットワークはポテンシャル曲面上の安定構造、遷移状態構造、IRC といった反応に関与しやすい重要な領域を表すが、それらは $3N-6$ 次元 (N : 原子数) の多次元データであるため反応経路ネットワーク全体を適切な座標空間に可視化することは困難であった。

反応ダイナミクスに基づく解析では、*ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法が実用的手法になりつつあるが、全自由度の分子運動が考慮された古典軌道から動的反応描像を抽出する汎用的方法は存在しなかった。AIMD 古典軌道はエネルギー的に到達可能な領域へ構造変化していくため、古典軌道の軌跡を反応経路ネットワーク上に射影できれば IRC 経路に基づいて動的反応経路を議論することができる。ごく最近、我々は、多次元データをそれらの距離関係ができるだけ保たれた低次元空間に落とし込む古典的多次元尺度構成法 (CMDS: classical multidimensional scaling) を IRC 及びグローバル反応経路ネットワークに適用し、その有用性を実証してきた[2]。本研究では、IRC 経路を CMDS によって低次元化することで得られた座標空間に AIMD 古典軌道を射影することで、IRC 経路に基づいて動的効果を議論するための方法論を提案する。

【解析結果】 本研究では、過去の研究から古典軌道が動的効果によって IRC 経路から逸れることが知られている S_N2 反応 ($\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow [\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{F}]^-$) に着目した[3]。はじめに IRC 経路に対して CMDS を適用し、IRC 上の分子構造間の距離関係が保たれた CMDS 座標空間を求めた。次に遷移状態構造から走らせた古典軌道を CMDS 座標空間に射影し、古典軌道の特徴ごとに平均することで反応ダイナミクスが考慮された動的反応経路を可視化した (下図)。さらに、分岐反応が報告されている金 5 量体の異性化反応[4]に対応する IRC 及び AIMD 古典軌道に対して CMDS を適用し、動的分岐経路を静的反応経路に基づいて議論した。発表当日は、CMDS の手法概要と S_N2 反応、金 5 量体の異性化反応に対する解析結果について詳細に報告する。

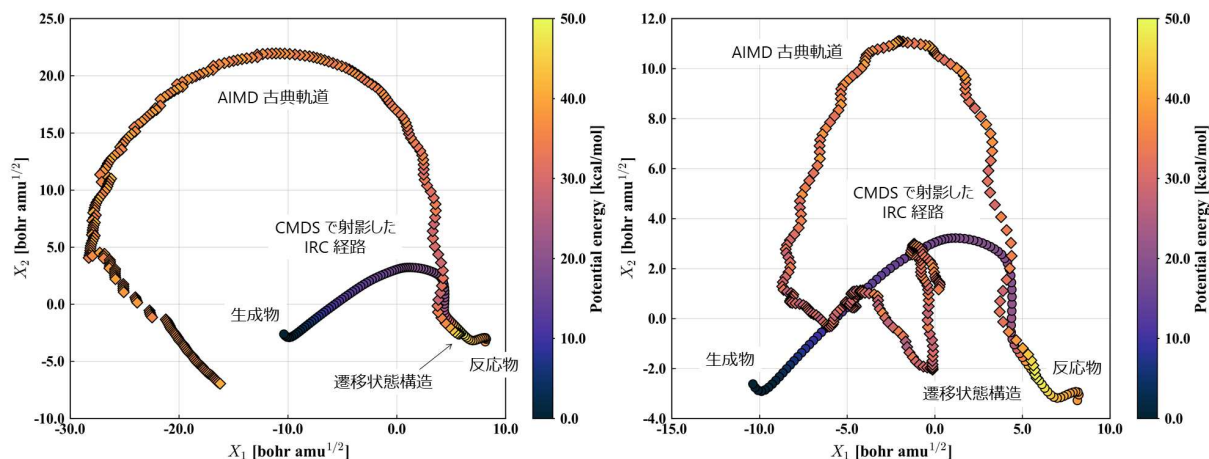


図 CMDS 法で射影した IRC 経路と on-the-fly 古典軌道。左：IRC 経路から逸脱する 36 本の古典軌道に関する平均経路、右：IRC 経路に沿って生成物領域に捕捉される 12 本の古典軌道に関する平均経路。

【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683.
- [2] **T. Tsutsumi**, Y. Ono, Z. Arai, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.*, **2018**, 14, 4263.
- [3] L. Sun, K. Song, W. L. Hase, *Science*, **2002**, 296, 875.
- [4] Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 143, 014301.