

反応経路地図上の AIMD 古典軌道追跡によるダイナミクスの解析

○堤 拓朗¹, 原渕 祐^{2,3}, 小野ゆり子², 前田 理^{2,3}, 武次徹也²¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ JST CREST

t.tsutsumi@mail.sci.hokudai.ac.jp

【背景・目的】近年、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) 法によるシミュレーションが様々なタイプの化学反応へと適用されている。AIMD 法は、MD 計算で必要となる各原子に働く力を *on-the-fly* に *ab initio* 計算により求める全自由度が考慮された古典軌道法であり、エネルギー的に到達可能な様々な反応が起こり得る。AIMD 計算により得られる一群の古典軌道は、たとえば計算者が想定した反応自由度の部分空間への射影などに基づき解析されるが、そこでは想定している反応について恣意性が入るため、全自由度ダイナミクスである特長を生かした汎用的解析手法はまだ存在しない。

化学反応に対する量子化学的なアプローチとしては、固有反応座標 (IRC) が広く用いられている。IRC はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の形状に基づき定義される仮想的反応経路であり、反応機構の直感的議論に利用されているが、実際の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、IRC からの逸脱や遠心力効果といった動的効果を議論することはできない。武次は以前の研究で、AIMD 計算で得られる古典軌道を IRC に基づく反応座標系で解析する手法を提案し、 H_2CS の異性化反応への適用を通して、反応座標、曲率座標、振動座標に基づく新しい反応経路ハミルトニアンを提案した^[1]。しかし一般には、AIMD 計算では一つの素反応のみが起こるわけではなく、起こり得るすべての反応を考慮した AIMD 計算の汎用的解析手法が求められている。

近年、大野と前田は、PES 上の 1 つの安定構造 (MIN) から始まる多くの遷移状態構造 (TS) を網羅的に探索する非調和下方歪追跡法 (ADDF)^[2] に基づいた反応経路自動探索法 (GRRM) を開発した。GRRM 法により、反応系における IRC を網羅したグローバル反応経路地図の作成が可能となり、実験研究者の想像を超えた新たな反応機構を理論計算から解明・予測することが可能となっている。そこで本研究では、AIMD 法と GRRM 法を結び付け、AIMD 計算で得られる古典軌道を GRRM 計算によって得られるグローバル反応経路地図上に、座標空間における距離に基づきマッピングする解析手法を新たに提案する。具体的な分子系への適用を通して新たな解析手法としての特長や問題点を探ることを本研究の目的とする。

【解析手法】本解析手法では、古典軌道上の構造に対し、IRC 上の各 grid の構造からの距離を定義し、その時間発展の様子から古典軌道がどの IRC の近傍を進んでいるのかを調べる。本手法によって、各古典軌道が単一ではなく複数の IRC 上に分布して時間発展していく描像が得られ、グローバル反応経路地図に基づいた古典軌道の解析が可能となる。動的な古典軌道を静的な反応経路地図に基づき解析することにより、経路の曲がりによる遠心効果や経路分岐の効果による IRC 間の乗り移りなどを視覚的に議論することが可能になる。

当日は、本手法を金 5 量体に対して適用し、反応ダイナミクスを追跡した結果を発表する。

【参考文献】

1. T. Taketsugu and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **103**, 10042 (1995)
2. K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).

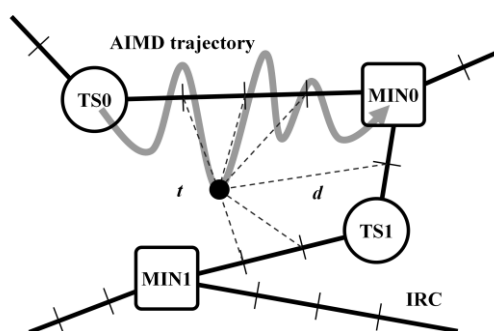


図 1. 本手法の概念図