

# 人工力誘起反応法を用いる有機反応・光反応の機構解析：

## 手法開発から応用まで

(北大院・理, JST-CREST) 前田 理

分子の安定構造はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上のエネルギー極小点に対応する。化学反応の遷移状態は、PES 上の一次鞍点で近似できる。一次鞍点から計算した (質量荷重座標での) 最急降下経路は固有反応座標 (IRC) と呼ばれ、遷移状態を経る素過程に対する反応経路として計算される。つまり、これらを量子化学計算によって求めることにより、分子の安定構造、化学反応の遷移状態、および、それらをつなぐ反応経路を明らかにできる。実際に、多くの化学反応の機構が、これらの計算によって明らかにされてきた。このとき、構造最適化計算によってこれらを求める、というアプローチが、多くの理論研究において用いられてきた。構造最適化計算では安定構造や遷移状態に関する予想が必要となる。このアプローチは、反応機構がある程度分かっているか、容易に想定できる場合には上手くいく。一方、複雑な多段階反応や、機構が全く未知である場合には反応経路を系統的に探索できる理論アプローチが必要となる。

本研究では、反応経路自動探索法の開発を進めてきた[1]。近年、人工力誘起反応 (AFIR) 法[2]の開発に特に力を入れている。人工力誘起反応法のアイデアは極めて単純で、反応物同士を仮想的な人工力によって押し付ける、という操作で反応を誘起する。このとき得られる AFIR 経路は仮想的な経路であるが、用いる人工力の関数 (AFIR 関数) が、AFIR 経路が対応する IRC 経路から大きく外れないよう設計されている。これにより、AFIR 経路に基づいて、生成物や中間体、遷移状態を求めることができる。オリジナルのアルゴリズムでは、二つ以上の分子に対し、それらの配向と位置をランダムに発生させ、AFIR 法によって押し付けることを繰り返す[2]。これにより、二分子以上の反応経路を系統に自動探索できる (多成分アルゴリズム)。多成分アルゴリズムを駆使し、様々な有機反応の機構や選択性を明らかにしてきた (例えば、文献[3])。

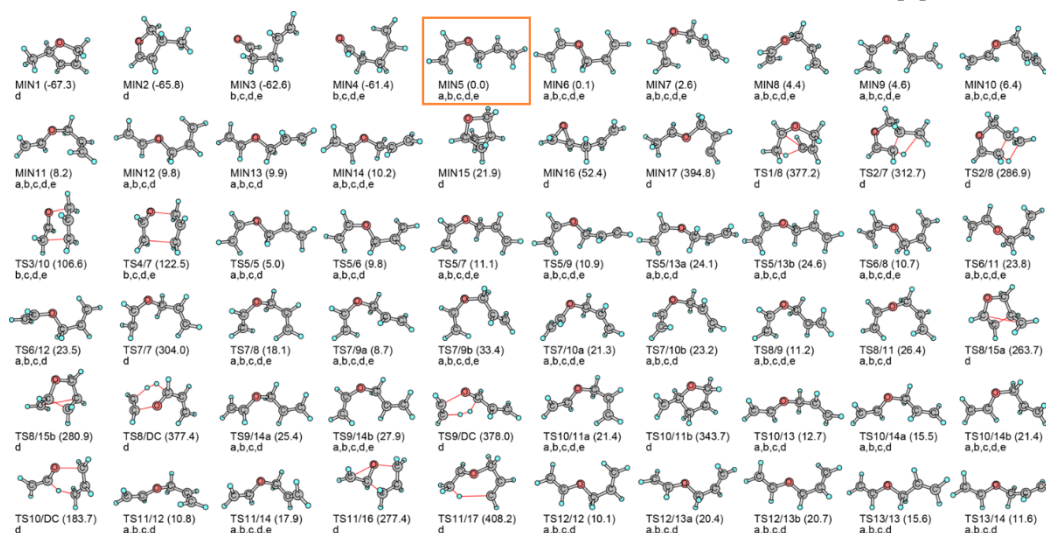


図1 単成分アルゴリズムによるクライゼン転位反応の経路探索[4]

分子内にフラグメントを自動生成し、それらを AFIR 法で押し付けることを繰り返すによって反応経路を自動探索する単成分アルゴリズムの開発を行った[4]。これにより、分子内反応に対する応用が可能になった。例えば、図1にはクライゼン転位反応への応用結果を示す。アリルビニ

ルエーテルの一つのコンフォーマー (MIN5) からスタートし、その全コンフォーマー、全コンフォーマー間の異性化経路、および、クライゼン転位を含む様々な結合組換反応の遷移状態を自動探索できた。単成分アルゴリズムは、金属クラスターの構造予測や反応予測など、未知構造が関与するケースについても応用することができる。

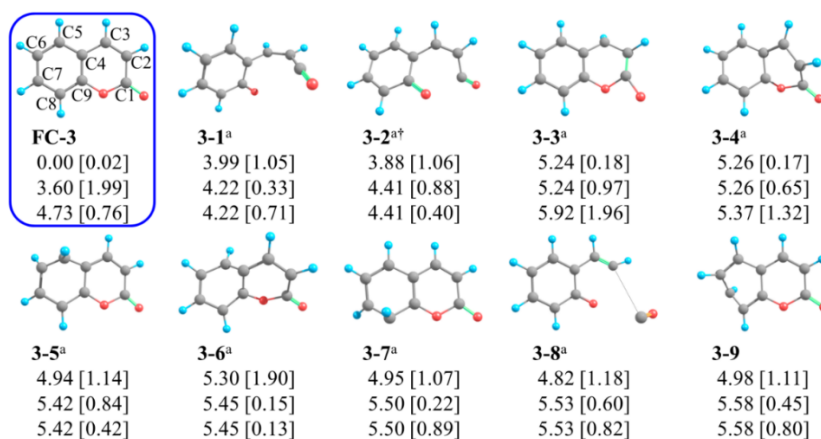


図2 単成分アルゴリズムによって得たクマリン分子のフランク・コンドン構造 (FC-3) 近傍の MECI 構造 (安定な方から9つのみを示す) [5]。

最近、単成分アルゴリズムによる無輻射失活経路の自動探索が可能になった[5]。無輻射失活は、異なる電子状態同士が縮退している構造において効率よく起こる。そこで、そのような PES 同士の交差領域においてエネルギー的に最も実現しやすい点である、円錐交差領域内エネルギー極小点 (MECI) を AFIR 法で自動探索する手法を実装した。このとき、Spin Flip TDDFT 法を電子状態計算に用いることで、比較的大きな分子でも簡便に MECI 構造探索が可能である。例えば、図2に示すクマリン分子のフランク・コンドン領域近傍の MECI 構造は、通常の PC1 ノードを用いて数日で自動探索することができた。また、30原子程度までの分子サイズの多環芳香族炭化水素分子について同様の探索を実施し、蛍光量子収率の分子サイズ依存性を解明することにも成功している[6]。さらに、有機金属錯体の光応答についても、応用を進めている。

その他、多成分および単成分アルゴリズムについて、Hessian 行列の計算を一切必要としない探索アルゴリズムの実装を行った。また、得られる反応経路ネットワークの簡便解析法を開発し、多段階反応の見かけの速度定数を効率よく算出することを可能にした[7]。この簡便速度解析法を GRRM プログラムに実装することで、速度解析シミュレーションをしながら反応経路自動探索を実施する試みも進めている。

[1] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683.

[2] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102

[3] Uematsu, R.; Yamamoto, E.; Maeda, S.; Ito, H.; Taketsugu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4090.

[4] Maeda, S.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.

[5] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 12050.

[6] Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Maeda, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22561.

[7] Sumiya, Y.; Nagahata, Y.; Komatsuzaki, T.; Taketsugu, T.; Maeda, S. (to be submitted).