

# C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>のグローバル反応経路地図の理論解析：AFIR経路とIRC経路の比較

<sup>1</sup>北大理, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>JSTさきがけ, <sup>4</sup>物質・材料研究機構

○伊藤琢磨<sup>1</sup>, 原渕祐<sup>2,3</sup>, 前田理<sup>2,4</sup>

**【序】** 化学反応の理論解析では、固有反応座標 (IRC) が広く用いられている<sup>[1]</sup>。IRC は遷移状態 (TS) からの最急降下経路として定義され、化学反応に伴う構造やエネルギーの変化の概観を与えるため有用である。近年、反応経路自動探索法の発展に伴い、ある組成に対する全ての TS、極小構造 (MIN)、それらを繋ぐ IRC 経路を含むグローバル反応経路地図を作成し、それを用いて化学反応を解析することが可能となってきた。反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応 (AFIR) 法<sup>[2]</sup>は、フラグメント間への人工力項を加えたモデルポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上での関数極小化によって、反応経路を追跡する。この際に辿る経路は AFIR 経路と呼ばれる。過去の研究から AFIR 経路は TS の近傍を通ることが知られており<sup>[2]</sup>、得られた AFIR 経路を LUP (locally-updated-plane) 法によって緩和することで、素反応に対する TS を簡便かつ自動的に得ることができる。SC-AFIR<sup>[3]</sup>法は、与えられた MIN に対してフラグメントを自動定義し、AFIR 法によって別の MIN への IRC 経路を計算する。新たに得られた MIN に対しても同じ手続きを繰り返し適用することで、IRC 経路のグローバル反応経路地図を作成することができる。このとき、探索の過程で得られる緩和された AFIR 経路 (AFIR/LUP 経路) のグローバル反応経路地図も同時に得られてくる。しかし AFIR/LUP 経路自体の詳細な解析は未だなされていない。

本研究では IRC 経路と AFIR/LUP 経路、それぞれのグローバル反応経路地図を比較し、AFIR/LUP 経路が PES 上でどのような構造変化を追跡するかを調べた。

**【方法】** C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>系に対して SC-AFIR 法を用いた探索を行い、IRC 経路と AFIR/LUP 経路、それぞれのグローバル反応経路地図を作成した。この際、AFIR/LUP 経路の頂点は TS と構造が一致するまで十分緩和した。探索計算では高エネルギー領域を探索できる SC-AFIR2 を用いた。SC-AFIR2 による探索は  $\omega$ B97XD/D95V レベル、LUP 法による AFIR 経路の緩和計算、及び IRC 計算は  $\omega$ B97XD/D95V(d)レベルで行った。計算には開発者版の GRRM プログラム<sup>[4]</sup>、及び Gaussian09 を用いた。

**【結果・考察】** IRC 経路と AFIR/LUP 経路の比較から、グローバル反応経路地図上では、共通の TS を持つ IRC 経路と AFIR/LUP 経路が、異なる MIN を繋ぐ場合があることが解った。その際、AFIR/LUP 経路の地図は IRC 経路の地図をほぼ内包している。すなわち、二つ以上の AFIR/LUP 経路が共通の TS を通っているケースが複数見つかった。これらの TS を経由する反応は分岐反応であることが示唆される。分岐反応の可能性のある反応経路に対して、IRC 上で IRC 経路に直交する方向の曲率が正から負へと変化する谷尾根反転の有無を調べ、また、SPPR プログラム<sup>[5]</sup>を用いて AIMD 計算を行った。その結果、AFIR 経路は多数の分岐経路を追跡できていることが明らかとなった。

## 【参考文献】

[1] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 363.

[2] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 8, 2335–2345.

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

[4] S. Maeda, Y. Osada, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, K. Morokuma et al., GRRM, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2018.

[5] Y. Harabuchi, T. Ito, M. Okai, R. Yamamoto, Y. Ono, and T. Taketsugu, SPPR, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2018.