

# GRRMプログラムを用いた反応経路ネットワークの構築と解析

(北大院理) 前田 理

量子化学計算は、反応機構の理論解析において欠かせないツールの一つになりつつある。その際、計算者は推定反応機構に沿って遷移状態や最小エネルギー経路を求め、そのエネルギープロファイルから推定反応機構の妥当性を検討する。その上で、妥当と判断された反応経路に沿ったエネルギーや構造の変化の詳細から、反応機構を理解する。しかしながら、このやり方は、機構の推定が難しい場合には用いることができない。また、多段階反応や多成分反応などの反応機構が複雑な系では、十分に系統的な議論は難しい。

そこで我々は、様々な反応経路を系統的に自動探索し、「反応経路ネットワーク」を得る手法の開発を進めてきた[1]。我々が開発した人工力誘起反応法は、最近リリースされたGRRM17プログラムにおいて利用することができる[2]。人工力誘起反応法を用いると、一つの反応経路に沿ったエネルギープロファイルではなく、多数の経路から成る反応経路ネットワークを得ることができる。反応経路ネットワークには、主生成物を与える経路だけでなく、副生成物を生じる経路、反応物領域や中間体領域における配座異性化経路、レスティングス状態を生じる経路など、様々な経路が含まれる。さらに、反応経路ネットワークを解析するための速度定数行列縮約法を開発し、反応経路ネットワークから反応機構を系統的に抽出する技術も確立されている[3]。速度定数行列縮約法と人工力誘起反応法を組み合わせることで、反応経路ネットワークの計算自体を効率化することも可能である[4]。

本講演では、反応経路ネットワークを用いて化学反応を理解する技術について紹介する。時間があれば、人工力誘起反応法の酵素反応、光反応、不均一触媒、結晶構造探索などへの展開についても紹介する。

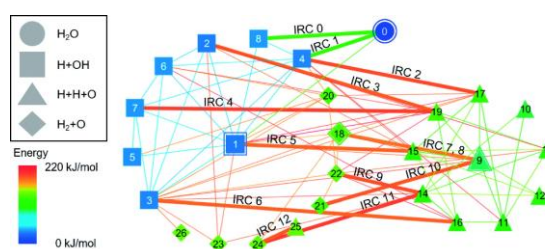


図1、Cu(111)表面上のH<sub>2</sub>Oの反応経路ネットワーク。ノードは安定構造、エッジは反応経路をそれぞれ表す。色はエネルギーの高低を表している。

1. Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683-3701.; Maeda, S.; Takagi, M.; Harabuchi, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2232-2248.
2. Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Saita, K.; Suzuki, K.; Ichino, T.; Sumiya, Y.; Sugiyama, K.; Ono, Y. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 233-251.
3. Sumiya, Y.; Nagahata, Y.; Komatsuzaki, T.; Taketsugu, T.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11641-11649.; Sumiya, Y.; Taketsugu, T.; Maeda, S. *J. Comput. Chem.* **2017**, *38*, 101-109.
4. Maeda, S.; Sugiyama, K.; Sumiya, Y.; Takagi, M.; Saita, K. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 396-399.; Sumiya, Y.; Maeda, S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12264-12268.; Sumiya, Y.; Maeda, S. *Chem. Lett.* (in press).