

多次元空間における反応経路の理解に向けて

(北海道大学 大学院理学研究院・WPI-ICReDD) 武次 徹也

take@sci.hokudai.ac.jp

本講演では、講演者がこれまで反応経路の理解に向け取り組んできた試みを紹介する。化学反応素過程の量子化学研究において「反応経路」は重要な役割を果たしてきた。福井は3次元座標空間における N 原子分子系の反応経路を $3N$ 次元座標空間における1次元の反応経路と見なし、ポテンシャルエネルギー曲面上の最小エネルギー経路として固有反応座標 (IRC) を導入した。加藤と諸熊はIRCの曲がり振動励起を引き起こす描像を定量的に議論し、Millerらは反応経路ハミルトニアンを導入した。IRCはポテンシャルエネルギー曲面上に定義されるstaticな反応経路であることから、経路の曲がり由来する動力学効果[1]や谷-尾根反転による反応経路分岐[2]が課題となる。我々は反応経路描像に基づき動力学効果を議論することに興味を持ち、量子化学計算に基づく分子動力学法AIMD[3]により得られる古典軌道をIRCに基づき解析する手法を考案して反応座標と曲率座標で張られる二次元空間の重要性を指摘した[1]。近年、反応経路自動探索法の登場により生成が可能となった反応経路ネットワークにAIMD-IRC解析法を結び付け、AIMD古典軌道が反応経路ネットワーク上で進行する様子を調べる反応空間投影 (ReSPer) 法[4]を開発し、IRC-jumpの挙動を明らかにした。最近は反応の駆動力となるIRCに沿った電子状態変化に着目し、自然反応軌道[5]の提案を行っている。

- [1] T. Taketsugu and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 103, 10042 (1995); *J. Chem. Phys.*, 104, 2834 (1996); T. Taketsugu and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 107, 10506 (1997); T. Takata, T. Taketsugu, K. Hirao, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 109, 4281 (1998); K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 115, 10647 (2001); K. Oda, T. Tsutsumi, S. Keshavamurthy, K. Furuya, P. B. Armentrout, and T. Taketsugu, *ACS Physical Chemistry Au*, 2, 388 (2022).
- [2] T. Taketsugu and T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, 99, 9806 (1993); T. Taketsugu, N. Tajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 105, 1933 (1996); T. Yanai, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 107, 1137 (1997); Y. Kumeda and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, 113, 477 (2000); *J. Chem. Phys.*, 114, 6973 (2001); Y. Harabuchi and T. Taketsugu, *Theo. Chem. Acc.*, 130, 305 (2011); S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, 115, 258 (2015); Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, 143, 014301 (2015); Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, T. Taketsugu, K. Keipert, and M. S. Gordon, *J. Comput. Chem.*, 37, 487 (2016); S. Ebisawa, T. Tsutsumi, and T. Taketsugu, *J. Comput. Chem.*, 42, 27 (2021).
- [3] T. Taketsugu and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 99, 8462 (1995); M. S. Gordon, G. Chaban, and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem.*, 100, 11512 (1996); T. Taketsugu, A. Tajima, K. Ishii, and T. Hirano, *Astrophys. J.*, 608, 323 (2004); Y. Ootani, K. Satoh, A. Nakayama, T. Noro, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, 131, 194306 (2009).
- [4] T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 1364 (2018); T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, and T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.*, 14, 4263 (2018); *J. Chem. Theory Comput.*, 16, 4029 (2020); T. Tsutsumi, Y. Ono, and T. Taketsugu, *Chem. Commun.*, 57, 11734 (2021); *Topics in Current Chemistry*, 380, 19 (2022); *J. Chem. Theory Comput.*, 18, 7483 (2022).
- [5] S. Ebisawa, M. Hasebe, T. Tsutsumi, T. Tsuneda, and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 24, 3532 (2022); S. Ebisawa, T. Tsutsumi, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.*, 157, 084118 (2022).