

リングポリマー分子動力学計算と機械学習解析による

反応経路分岐機構の解明

(埼玉大学) 村上 龍大

murakamit@mail.saitama-u.ac.jp

環化付加反応やプロトン移動反応、解離反応などあらゆる化学反応において、生成物の生成比を支配する反応経路分岐機構を解明することは、理論化学における重要なテーマである。図1に、同一の遷移状態から2つの生成物に分岐する反応経路の概略図を示す。ポテンシャルエネルギー曲面上を反応が進行し、共通の遷移状態を経由して異なる生成物 (Major product と Minor product) へと分岐する。この分岐反応は PTSB (Post-transition state bifurcation) 反応と呼ばれる。一般的な反応では、反応物と生成物が遷移状態に対して1対1で結ばれているが、

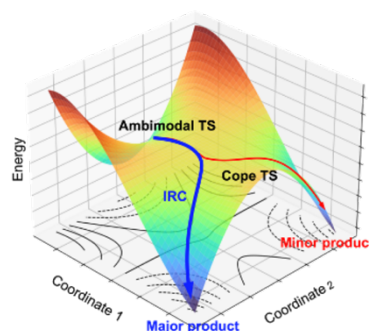


図1 PTSB 分岐反応の概略図

PTSB 反応では、固有反応座標 (IRC) から逸脱して反応が進行する Non-IRC ダイナミクスが分岐過程に大きな影響を与える。しかし、従来の古典 MD 法や QCT 法では、反応の生成比を正しく評価できないという課題があった。本研究ではこの課題を解決するために、原子核の量子的ゆらぎを表現できるリングポリマー分子動力学 (RPMD) 法を採用し、解離反応に対する分岐機構[1,2]、環化付加反応の分岐機構[3]および分岐比の温度依存性[4,5]、さらに溶媒効果[6]についての研究を行った。また、情報科学に基づく機械学習法を活用し、分岐比の予測モデルを構築した。上述の研究から、①遷移状態での特定の基準振動モードの座標および運動量が分岐比に大きく影響する、②低温 ($T=10$ K) では QCT 法が Minor product を過大評価してしまう、③高温領域 ($T=1000, 2000$ K) では分子振動の影響により生成比が均衡する、④気相と液相 (連続誘電体モデル) で生成比が逆転する反応がある、⑤プロトン移動を伴う分岐反応では原子核の量子効果が顕著に現れる、ということが明らかとなった。

参考文献

- [1] T. Murakami *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 14016 (2023)
- [2] T. Murakami *et al.*, *Comput. Theor. Chem.* (2024) DOI: [10.1016/j.comptc.2024.114835](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114835)
- [3] T. Murakami *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, **36**, e4561 (2023)
- [4] T. Murakami *et al.*, *J. Comput. Chem.*, *in press* (2024) DOI: [10.1002/jcc.27484](https://doi.org/10.1002/jcc.27484)
- [5] T. Murakami *et al.*, *Comput. Theor. Chem.*, **1227**, 114239 (2023)
- [6] T. Murakami *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, **37**, e4611 (2024)