

反応経路探索法の新展開

(京都大学、白眉センターおよび福井センター) 前田 理

化学反応経路は、遷移状態(TS)から出発する固有反応経路(IRC)として理論的に計算される[1]。IRC を計算するには TS をあらかじめ求めておく必要があり、TS 探索が反応機構の理論解析における一つの主要な作業となる。通常は TS を計算者が予想し構造最適化計算によって正確に求める、という手順が取られるため、計算者の経験や直観に結果が依存してしまう。一方、我々は Global Reaction Route Mapping (GRRM)法を開発し、自動的かつ系統的に TS を探索することを可能にした[2]。

小分子の熱反応を解析する場合、GRRM 法を1枚のポテンシャルエネルギー表面(PES)に適用する。しかし、複数の PES が関与する光反応や、巨大分子の反応中心のみを取り扱う場合には、そのまま PES に応用することはできない。そこで、それぞれの問題に対して適当なモデル関数を導入し、1枚の PES を扱うのと全く同様に GRRM 法を応用することが可能になった。

【光反応】 光反応では、ポテンシャルの交差領域における非断熱遷移が重要な役割を果たす。特に、交差領域内エネルギー極小点(MSX)は非断熱遷移の起こりやすい点として重要である。そこで、近似的な MSX が極小点となる関数を導入し、これに GRRM 法を適用することによって、MSX を系統的に自動探索することを可能にした[3]。この応用例として、いくつかのカルボニル化合物の光解離反応について示す。

【巨大分子】 巨大分子の反応中心を扱う場合、ONIOM 法[4]などの QM/MM 法が用いられる。このとき、反応中心以外の座標の勾配は全てゼロという部分空間を定義できる[5]。この部分空間に関する PES に GRRM 法を応用することで、反応中心内部で起こる反応のみを効率的に自動探索することが可能になった[6]。

【多成分反応】 GRRM 法の弱点は、明確なエネルギー極小点からしか探索をスタートできないことである。そのため、 $A + B \rightarrow X$ 型の反応経路を $A + B$ の領域から直接探索することができない。そこで、これを補完する新しい方法として人工力誘起反応(AFIR)法を考案した[7]。AFIR 法で最初の $A + B \rightarrow X$ 型の反応ステップを系統的に探索し、その後の異性化と分解過程を GRRM 法で系統的に追跡すれば、コンピュータの中で分子や触媒を混合し、何が起こるかを予測することができる。

- [1] Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [2] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.; Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933.
- [3] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1704.; *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1538.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1841.
- [4] Morokuma, K. et al. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
- [5] Morokuma, K. et al. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 701.
- [6] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2734.
- [7] Maeda, S.; Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102.