

単成分人工力誘起反応法：反応経路網構築、ポテンシャル交差内

最小エネルギー構造探索、および、クラスター構造探索への応用

(北大院理、北大院総合化学、京大福井謙一研究セ)

前田理、原渕祐、高木牧人、小野ゆり子、武次徹也、諸熊奎治

ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上のエネルギー極小点 (MIN) は、分子やクラスターの安定構造に対応する。また、化学反応の遷移状態 (TS) は、PES 上の一次鞍点で近似できる。従って、MIN と TS を探索することにより、化学反応を理論解析できる。一方、光反応など電子励起状態が関与する場合、異なる電子状態の PES 同士の交差点が重要となる。特に、交差領域内でエネルギー的に最も実現しやすい構造であるポテンシャル交差領域内最小エネルギー (MESX) 構造および円錐型ポテンシャル交差領域内最小エネルギー (MECI) 構造が、非断熱遷移の起こりやすい構造として計算される。つまり、MESX 構造や MECI 構造の探索も化学反応の理解において重要である。

MIN、TS、MESX、MECI の構造は、構造最適化計算によって求めることができる。近年、電子基底状態の MIN や TS は、数十から百原子程度の系においてルーチン的に計算されている。電子励起状態が関与する MESX や MECI は、電子状態計算の困難さから適用範囲が限定されるが、20 原子程度の系の計算はルーチン的に行える。一方、複雑な多段階反応については、多数の経路からなる反応経路網を求める必要がある。また、クラスターのように多数の安定構造が存在し、どの構造が安定であるか不明である場合には、多数の安定構造を系統的に求める必要がある。このとき、構造の初期推定を必要とする構造最適化計算では、十分に系統的な経路探索や構造探索は難しい。

そこで我々は、これらの構造を自動的に系統探索できる反応経路自動探索法の開発を進めてきた[1]。最近の研究では、人工力誘起反応 (AFIR) 法を主に用いている[1-4]。AFIR 法では、反応物 A と B を人工力によって仮想的に押し付けて反応させる[2]。AFIR 関数と呼ばれる人工力関数を用いるため、人工力によって引き起こされる反応に伴う原子の動きが固有反応座標に沿った原子の動きから大きく外れないことが AFIR 法の特徴である。そのため、様々な初期配向から反応物を AFIR 法によって反応させ、得られるエネルギープロファイルの極大点から TS 構造を最適化することにより、反応経路を系統的に自動探索できる[3]。AFIR 法の問題点は分子間の反応にしか適用できることであったが、最近、分子内反応へも応用可能な拡張がなされ、単成分 AFIR (SC-AFIR) 法が開発された[4]。SC-AFIR 法により、单分子のグローバル反応経路ネットワーク構築、单分子の光励起緩和過程の予測、原子・分子クラスターの構造予測などが可能になったので報告する。

1. S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3683.
2. S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 241102.
3. S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2335.
4. S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 166.