

# 金クラスターの反応経路グローバル地図と 経路分岐を考慮したネットワーク

○武次徹也、原渕 祐、小野ゆり子、前田 理（北大院理）

**【序論】** GRRM 法は、与えられた原子の組に対しすべての平衡構造と遷移状態構造を IRC でつなぐグローバル反応経路地図を与える[1]。IRC は反応物と生成物の構造をつなぐ最小エネルギー経路として定義されるが、IRC に沿って進んでいく際に、IRC に直交した方向のポテンシャルの曲率が正から負に変化し、反応経路が分岐することがある。このとき、IRC そのものは最急降下経路として最大ポテンシャル勾配の方向に一意的に定義されるため分岐することはできず、IRC 経路をポテンシャル曲面 (PES) で見たときに、その形状が谷底をたどる道から尾根の頂に沿った道へと変化することになる。これを valley-ridge transition (VRT) とよぶ。IRC は VRT を通過すると不安定な経路となるが、その後 ridge-valley transition が起きると安定な経路に戻り、PES 上の極小点 (生成物) へと至る。一方、IRC 経路が不安定なまま停留点に到達する場合、その点は一次の鞍点 (遷移状態) となり、そこで2つの極小点へと分岐することになる。

発表者は、90年代に反応経路の分岐に焦点をあてた研究を行い、二次のヤン・テラー理論に基づく解析、VRT 近傍の PES の形状の解析、分岐反応経路の定義の試み、経路分岐への同位体効果の検討、AIMD 法による分岐比の解析について報告している[2-4]。最近になって、反応経路の分岐は、有機反応や酵素反応などで一つのトピックスとして取り上げられるようになり、注目を集めている[5]。我々のグループでも、新たな展開として、反応経路の分岐が全対称座標に関して起こる場合の詳細な解析や、三方向分岐を示す反応経路の例を見出し、報告を行っている[6,7]。

本研究では、金5量体のグローバル反応経路地図を例として取り上げ、IRC 上で VRT が生じる頻度や特徴、並びに各々の VRT について IRC の終点以外の生成物につながっている可能性について吟味し、グローバル反応経路地図のネットワークの関係をより完全なものにすることを試みる。

**【計算と結果】** 具体的分子系の分岐反応経路に関する理論研究は、多くが個別の素反応の反応経路の解析にとどまっているが、本研究では、GRRM 計算で得られるグローバル反応経路地図の IRC 上のすべての点について基準振動解析を行って VRT の出現をチェックし、より俯瞰的な視点から反応全体における経路分岐の果たす役割を議論する。IRC に沿って基準振動解析が行えるように GRRM プログラムに手を加え、金5量体へと適用して PBEPBE/lanL2DZ レベルで VRT を網羅的に探索し、さらに各々の VRT が IRC の終点とは異なる別の生成物へとつながっていることをつきとめた。詳細については当日報告する。

## 【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3683 (2013).
- [2] T. Taketsugu and T. Hirano, *J. Chem. Phys.*, **99**, 9806 (1993).
- [3] T. Taketsugu, N. Tajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1933 (1996).
- [4] T. Yanai, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **107**, 1137 (1997).
- [5] *C&EN*, **92**(12), 34 (2014).
- [6] Y. Harabuchi and T. Taketsugu, *Theo. Chem. Acc.*, **130**, 305 (2011).
- [7] Y. Harabuchi, A. Nakayama, and T. Taketsugu, *Comp. Theo. Chem.*, **1000**, 70 (2012).