

ポテンシャルの下方歪みと反応経路自動探索

Downward Distortion on Potentials and Automated Reaction Path Search

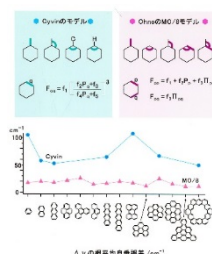
(量子化学探索研究所) 大野 公一

ohnok@m.tohoku.ac.jp

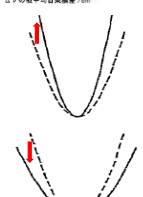
[序] ポテンシャルの下方歪みが反応の進行方向を指し示す羅針盤の働きをすることが、このシンポジウムが今回開催される東北大学青葉山キャンパスでみつかったから、15年が経過した。ポテンシャルの下方歪みが分子科学のいろいろなところに現れることは、それ以前にも見出されていたことを交え、ポテンシャルの下方歪みと反応経路自動探索とのつながりについて概観する[1]。

[平衡距離・結合力とポテンシャル] Lennard-Jones ポテンシャルや Morse ポテンシャルのように、ポテンシャルが斥力項と引力項からなる場合、両者の兼ね合いで平衡距離や結合力の大きさが変わる。引力項が大きくなりポテンシャルの引き下げが強いと、平衡距離は短くなり結合力は強くなる。このことは、Coulson の関係式や Badger の規則として、古くから知られている。

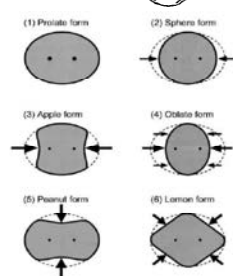
[非隣接結合伸縮相関によるポテンシャル変化] 芳香環炭化水素の CC 結合の伸縮は π 電子系を通じて相関するため、メタ位置の CC 結合の同位相の伸縮でポテンシャルが引き下げられる。この効果を考慮するか否かで、ベンゼンやナフタレン等の多環芳香族炭化水素の分子振動計算精度が劇的に変わる。



[振電相互作用によるポテンシャル変化] 2つの状態が相互作用すると、下の状態が下がり上の状態が上がることは、摂動論から自明である。この効果が、分子内振動のポテンシャルに働くと、下の状態では振動数が低下し、上の状態では振動数が上昇する。このため、ベンゼン環の隣り合う CC 結合が交互に伸縮する b_{2u} 振動の振動数が、基底状態では低くなり、励起状態では高くなる異常がもたらされる。この現象によって、ベンゼンの b_{2u} 振動の帰属が数十年もの長期間決まらず混迷することとなった。



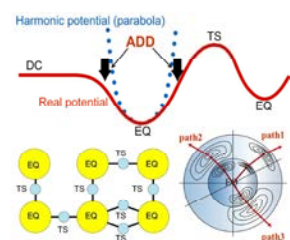
[分子の外形とポテンシャル] 分子模型として、各原子を一定半径の球で表した空間充填模型やファンデルワールス表面模型などが古くから用いられている。精密な衝突実験によると、分子の外形は分子模型の形から歪んでいる。このことは、量子化学計算で原子をプローブとして分子表面の外形を調べると明確になる。原子と分子の間には、一般に異方的引力が働き、ポテンシャルが引き下げられた方向で分子の外形が縮む。



[結合組換のポテンシャル] 結合の組換の遷移状態は、電子状態の変化と連動して、ポテンシャル交差の非交差則を反映したものとなる。このため、交差点付近で、ポテンシャルは急激に下方に押し下げられ、下に凸から上に凸へと形状を大幅に変化させる。

[結合解離のポテンシャル] 結合しているときは、原子間に強力な引力が働いているが、原子同士の結合が切れて解離していくと、引力的相互作用は急激に零に漸近する。このため、ポテンシャルは、平衡点付近の調和的な形から、解離が進むにつれ、急激に下方に引き下げられる。

[反応経路自動探索法とポテンシャルの歪み] ポテンシャルが下がる方向が反応経路の方向となることが示唆される。ただし、平衡点の周囲で一番低エネルギーの方向は、最低振動数（内部回転や環変形等）の基準座標方向であり、結合の変化方向ではない。そこで、全方向の2次微分が同じになるようスケールした基準座標を導入した上で低エネルギーの方向を調べる Scaled Hypersphere Search (SHS)法、Anharmonic Downward Distortion Following (ADDF)法が誕生し、反応経路の自動探索が実現した。



[1] K. Ohno, Study of Potential Energy Surface toward GRRM, *Chem. Rec.* **16**, 2198 (2016).