

## 多次元データ縮約法による反応経路地図の可視化：光励起反応への適用

<sup>1</sup>北大院総合化学, <sup>2</sup>北大WPI-ICReDD, <sup>3</sup>北大院理

○堤 拓朗<sup>1</sup>, 小野ゆり子<sup>2</sup>, 武次徹也<sup>1,2,3</sup>

固有反応座標 (IRC) は遷移状態構造 (TS) から始まる最小エネルギー経路として定義され、反応経路自動探索法の系統的な TS 探索と組み合わせることで IRC ネットワークが構築可能になった[1]。このネットワークは反応経路地図と呼ばれ、反応機構の解明のための非常に強力なツールになっている。しかし、反応経路地図は  $3N-6$  次元空間 ( $N$  は原子数) に存在するネットワークであるため、ネットワーク全体の関係性を 2, 3 次元空間で表現することは難しく、このような試みはなされていなかった。近年我々は、多次元データ間の距離関係をできるだけ保つような次元縮約法である古典的多次元尺度構成法 (CMDS) に着目し、IRC や反応経路地図上の構造を数学的に意味のある座標空間に可視化する方法を提案した[2]。

反応機構の解明には反応ダイナミクスの観点も重要である。On-the-fly 分子動力学法はポテンシャル関数を必要としない古典軌道法であり、反応経路解析では考慮されない動的反応過程を含む古典軌道を与える。よって、古典軌道に沿った構造変化を追跡することで反応ダイナミクスの知見が得られるが、古典軌道は全自由度が同時に変化する時系列データであるため、どのような素反応が含まれているか解析することは難しかった。ごく最近、我々は CMDS によって低次元化された部分空間上に古典軌道を射影することで、静的反応経路に基づいて古典軌道を解析する方法を提案し、有機分子の衝突反応や金 5 量体の異性化反応における反応ダイナミクスを解析した[3]。

本研究では、これまでに提案してきた CMDS による可視化法を励起状態分岐反応に適用する。スチルベンやその誘導体は、光励起後 *cis-trans* 異性化反応と環化反応が競合することが知られており (図 1)、中央 C=C へのメチル基の導入によって分岐比や失活寿命が変化することが報告されている [4-6]。本研究では、GRRM17[7]を用いて基底状態、励起状態における安定構造、遷移状態構造、2 つの状態の交差点である円錐交差構造、反応経路を求め、これらに対して CMDS を適用することで励起状態反応経路地図を可視化し、励起状態における失活機構や動的効果を議論する。発表当日は、多次元データ縮約法や励起状態反応経路地図、置換基導入による反応経路地図の変化について紹介する。

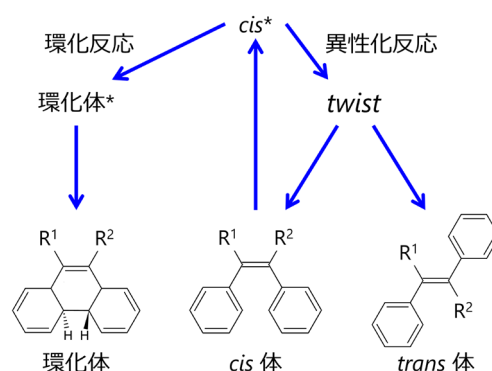


図 1 スチルベン誘導体の励起状態分岐反応機構。置換基 ( $R^1$ ,  $R^2$ ) が (H, H), (H, Me), (Me, Me) のときスチルベン、 $\alpha$ -メチルスチルベン、1,1'-ジメチルスチルベンに相当する。

[1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3683.

[2] T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.*, **2018**, 14, 4263.

[3] T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, T. Taketsugu, *J. Chem. Theory Comput.*, **2020**, 16, 4029.

[4] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 11987.

[5] Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120, 8804.

[6] T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, T. Taketsugu, *Chem. Phys.*, **2018**, 515 564.

[7] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Sumiya, M. Takagi, K. Suzuki, M. Hatanaka, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, GRRM17, see [http://iqce.jp/GRRM/index\\_e.shtml](http://iqce.jp/GRRM/index_e.shtml) (accessed date 30 8, 2020).