

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年5月13日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2016～2018

課題番号：16KT0047

研究課題名(和文) 経路分岐概念の反応経路地図への導入と反応制御の試み

研究課題名(英文) Theoretical study of reaction path bifurcation mapped on the global reaction route map

研究代表者

武次 徹也 (Taketsugu, Tetsuya)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：90280932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：固有反応座標(IRC)は素反応を表す静的反応経路として定義されるが、反応経路に直交する方向に関するポテンシャルの曲率が正から負に変化し、反応経路の分岐が起こる場合がある。本研究では、金5量体を例として非調和下方歪追跡法とIRC計算によりグローバルな反応経路地図を生成し、経路分岐が起こる条件や頻度を調べ、さらにAIMD計算により動力学効果や分岐比についても議論を行い、化学反応における分岐反応の重要性を明らかにした。谷-尾根遷移点の構造には構造が類似する遷移状態構造が存在していることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子・分子の世界を支配する原理である量子力学を基盤とする量子化学計算は計算機の進展とともに大いに発展し、化学反応の研究では量子化学計算に基づく固有反応座標を用いるのがルーチンとなり、さらに反応経路自動探索法の出現により網羅的にIRCを求める計算が可能となって、化学反応研究が多いに進展した。しかしポテンシャル曲面の情報のみで決められる静的反応経路は、経路分岐や経路の曲がりなどによる動的効果により破たんする可能性がある。本研究では、反応経路自動探索法と第一原理分子動力学計算を駆使することにより、静的反応描像を超えた動的反応描像の構築を目指すものであり、次世代化学反応理論への道を拓くものである。

研究成果の概要(英文)：The intrinsic reaction coordinate (IRC) is defined as a static reaction path for an elementary reaction. In some case, however, the potential curvature in the direction orthogonal to the reaction path changes from positive to negative, and the reaction path bifurcation occurs. In this project, a global reaction path map is generated for a small gold cluster, as an example, by anharmonic downward distortion following method and IRC calculation, and the condition and frequency at which a reaction path bifurcation occurs are investigated. It is shown that there always exists a transition state in the region close to the valley-ridge transition point. The dynamics effect and branching ratio are further analyzed by AIMD simulations, which leads to a proposal of a dynamical reaction picture.

研究分野：理論化学

キーワード：反応経路分岐 反応経路地図 谷-尾根遷移 固有反応座標 ポテンシャル曲面 第一原理分子動力学

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の分子理論の進展・計算機の進歩により、量子化学計算は計算精度の向上と適用範囲の拡大を獲得し、化学分野の研究に欠かせない地位を占めるようになった。分子の構造変化はポテンシャルエネルギー超曲面 (PES) 上の軌跡として表現され、安定構造は PES 上の極小点、遷移状態構造は 1 次の鞍点として定義される。福井は、化学反応素過程に対し 2 つの極小点と 1 つの鞍点をつなぐ固有反応座標 (IRC) を数学的に定義した。IRC は、化学反応素過程の直感的描像を与える静的な反応経路として多くの量子化学計算ソフトウェアに実装され、化学反応の研究に利用されている。IRC は一組の反応物と一組の生成物をつなぐ最小エネルギー経路として定義されるが、反応経路に直交する方向に関するポテンシャルの曲率が IRC に沿って正から負に変化し、反応経路の分岐が起こることが知られている。IRC 計算では複数の組の生成物を追跡することができないため、通常反応経路解析では反応経路の分岐に気がつくことは一般に難しい。研究代表者は、1993 年にこの反応経路の不安定性の問題に取り組み、電子基底状態と電子励起状態の振電相互作用によりこのポテンシャル曲率の変化が生じることを発見し、 H_2CS の解離・異性化反応の反応経路で見られる不安定領域で実際に非全対称の励起状態が基底状態に近接することを示した。反応経路の不安定性の問題は反応経路の分岐の問題に直結するが、その後も反応経路分岐の問題に継続的に取り組み、1995 年から 2001 年にかけて、不安定領域を有する IRC に対する Trajectory on-the-fly (TOF) 計算による古典軌道の解析、分岐点近傍のポテンシャル曲面の解析と分岐経路定義の試み、分岐経路への同位体置換効果の解析を行って一連の論文を発表した。近年、酵素反応の選択性は分岐反応におけるダイナミクスが支配しているという記事が米国化学会の C&E News に掲載され関心を集めているが、我々も 2010 年より反応経路分岐の理論研究を再開し、全対称分岐経路の解析や三方向分岐の反応系について報告している。

2004 年、大野・前田により「非調和下方歪追跡法 (ADDF)」が開発され、極小構造から遷移状態構造を探索することが可能となった。これに伴い、ADDF 法を IRC 計算と組み合わせることで反応経路を自動的に追跡しグローバルな反応経路地図を作成するという Global Reaction Route Mapping (GRRM) のアプローチが確立された。GRRM で計算される反応経路地図上では、すべての極小点 (MIN) 同士は TS を介して IRC によってつながれるが、反応経路の不安定性や経路分岐については考慮されていない。

2. 研究の目的

遷移状態構造は、素反応の反応物と生成物をつなぐボトルネックの役割を果たすポテンシャル曲面上の一次鞍点として定義される。反応物、遷移状態、生成物は IRC によってつながれ、複合反応を構成する一つの素反応として理解される。しかし上に述べたように、一つの遷移状態構造を越えた後、反応経路が分岐して二種以上の生成物に至る場合がある。IRC に沿って振動解析をすることにより反応経路が不安定になる領域を見出すことができれば分岐の存在が示唆されるが、分岐した後どのような生成物に至るかについては調べる手法は確立していない。本研究では、具体的な分子系に対し GRRM 計算により反応経路地図を生成し、得られたすべての IRC に沿って振動解析を行って反応経路上で谷が尾根に変化する構造 (谷-尾根遷移点) を探索する。経路分岐が起こる条件や頻度を調べ、化学反応における分岐反応の重要性を明らかにする。さらに TOF 計算を適用して動力学の効果や分岐比についても議論する。

1 つの遷移状態を越えた後の分岐反応の存在は、理論化学分野で 30 年以上前から報告があるが、実験化学の分野で実際に注目され始めたのはここ 10 年の話である。ポテンシャル曲面の

static な解析に基づく経路分岐については、主に数学的側面が議論され、実際の分子系の全対称分岐反応については、十分に理解されているとは言い難い。反応経路の解析には IRC が広く用いられているが、IRC そのものは定義より分岐できないことから、化学反応を制御する上でも IRC を超えた反応経路解析が重要となる。分岐反応に対するこれまでの理論研究は、分岐が見つかった系に対するケーススタディーにとどまっております、一般の化学反応で経路分岐がどの程度重要性を持つかについてはあまり議論されていない。本研究の特色は、単に個別の分岐反応を解析するだけでなく、GRRM によるグローバル反応経路地図と組み合わせることで化学反応全体における経路分岐の果たす役割を調べる点にある。本研究の成果により、経路分岐による連結関係が導入されたグローバル反応経路地図を作成することが可能となり、反応経路ネットワークの理解がより深まると考えられる。

3. 研究の方法

(i) グローバル反応経路地図に基づく谷-尾根遷移構造の解析

これまでの反応経路分岐の研究は、IRC 計算からたまたま分岐が起きていることが発見された反応系に対して個別に詳細な解析が行われている。反応経路の分岐は谷-尾根遷移に関する振動モードの対称性によって2種類に分けられるが、非全対称振動モードの関係する分岐はIRC計算からTSが第2のTSにつながるため容易に見出すことができる一方、全対称振動モードの関係する分岐は、反応座標と振動座標の曲率カップリングのために谷-尾根-谷と反応経路の不安定性が途上で解消されIRCは必ず極小構造に終端するため発見は困難であり、これまでIRC計算に基づき反応機構を議論されてきた素反応には分岐が見逃され、誤って解釈されたものが含まれていると考えられる。非調和下方歪追跡(ADDF)計算とIRC計算の組合せにより安定構造と遷移状態構造を網羅探索し、グローバルな反応経路地図を作製した上ですべてのIRCに沿って振動解析を行い、虚数の振動数の出現を確認しながら谷-尾根遷移点を同定し、その出現頻度や構造の特徴などを詳細に調べる。

(ii) 経路分岐を考慮したグローバル反応経路地図の作成

谷-尾根遷移の出現はIRC経路の不安定性を意味し、必ずしも反応経路が分岐した先に二種の生成物が存在することを保証するわけではない。しかし谷-尾根遷移点から分岐する反応経路を追跡する計算手法が存在しないため、現状では谷-尾根遷移点の存在がどの程度の割合で分岐生成物の存在に対応するかもわかっていない。谷-尾根遷移点と分岐生成物の存在の相関を調べるため、全ての谷-尾根遷移点に対し、反応経路地図の中に類似構造を持つ遷移状態構造が存在するかしないかについて系統的に調べる。比較する構造の数が多くなるため、構造の類似性を評価する指標を導入する。

(iii) TOF 計算による分岐反応へのダイナミクス効果の解析

ここまではすべてポテンシャル曲面の静的な解析に基づく経路分岐の研究であるが、実際の生成物分岐においてはダイナミクスが重要な役割を果たす。経路分岐を伴うモデルポテンシャルを作成して分子動力学計算を行えば、分岐への動力学効果の知見は得られるが、実際の分子系で経路分岐を含めたグローバルなポテンシャルを作成することは容易ではない。一方、近年の計算機性能の増大に伴い、TOF法が有効な研究手法となってきた。グローバル反応経路地図の中で、谷-尾根遷移を伴う反応経路を抜き出し、遷移状態構造から谷-尾根遷移点を有する側に向けてTOF法で古典軌道を走らせ、エネルギーが各自由度に分配される様子や一群の古典軌道が分岐するメカニズム、生成物分岐比などを調べる。

(iv) TOF 古典軌道を反応経路地図上で解析する手法の開発

TOF 計算では、電子状態計算を on-the-fly に行いながら古典軌道を走らせるので、位相空間における位置・運動量の条件によっては、分子系は一本の IRC に限定されず IRC から別の IRC に渡り歩くことも考えられる。古典軌道を反応経路地図上で構造の類似性に基づき特定の IRC にアサインしながらダイナミクスを追跡することができれば、反応過程のダイナミクスを一組の分岐反応にとどまらずよりグローバルな視点で調べることができる。TOF 古典軌道についてグローバル反応経路地図を基盤として解析する手法の開発を試みる。

4. 研究成果

金 5 量体のクラスター構造変化について、5 つの安定構造、14 の遷移状態構造を反応経路自動探索法により求め、グローバル反応経路地図を作製した。反応経路にそって振動解析を行い、経路に直交した振動モードの振動数を調べ、反応経路地図に 5 つの谷-尾根遷移点が存在することを見出した。各谷-尾根遷移点には、構造が類似した遷移状態構造があることを確認し、経路分岐を考慮した反応経路地図を作成することに成功した。金 5 量体の最安定構造は C_{2v} 対称で同種核置換-反転異性体構造が 60 存在するが、反応経路地図ではこの異性体構造は考慮されていない。一方、ここで見出された谷-尾根遷移点はいずれも同種核置換-反転異性体構造を結ぶものであるため、分岐を考慮した反応経路地図の作成においてはこれら異性体構造を区別する必要がある。この IRC の遷移状態 TS1-1d は立体構造で四面体の頂点に金原子が結合した構造を持つが、底面の 3 角形は二等辺三角形で分子構造は C_s 点群に属しており、3 つの類似した遷移状態構造が近くに存在している。これら 3 つの TS1-1d の中心には底面が正三角形の構造が存在するはずである。この構造は基底状態と励起状態が縮退する円錐交差構造に対応し、対称性が C_{3v} から C_s に落ちることによってエネルギーが安定化するヤンテラー効果を示す構造になっている。VRT1 は 2 つの MINI をつなぐ遷移状態構造 TS1-1b と類似の構造を取る。

本研究では、さらに TOF 法による古典軌道を反応経路地図に基づき解析する手法を開発して、金クラスタの構造転移のダイナミクスを詳細に調べた。具体的には、谷-尾根遷移を伴う反応経路を抜き出し、遷移状態構造から谷-尾根遷移点を有する側に向けて TOF 法で古典軌道を走らせ、エネルギーが各自由度に分配される様子や一群の古典軌道が分岐するメカニズム、生成物分岐比などを調べた。反応過程のダイナミクスをよりグローバルな視点で調べるため、古典軌道をグローバル反応経路地図に基づき解析する手法の開発を試みた。

金クラスタの 2 つの構造間の距離を評価するために、荷重デカルト座標空間における $3N$ 次元の距離を最小化する x,y,z 座標軸回転のアルゴリズムを導入し、古典軌道上の構造と IRC 上の参照構造との距離を見積もることのできるプログラムを開発した。IRC ではられた反応経路ネットワーク上を TOF 古典軌道が進行していく様子が示されているが、古典軌道に沿って多数の参照構造からの距離を評価し、距離が最小となる参照構造の近くを通過していると解釈する。本解析により、古典軌道が IRC ネットワークの中のどの領域を進行しているかを評価でき、さらに分子系が IRC 間を跳躍する様子や分岐する様子を調べることができる。TS1-1d から 200 本の古典軌道を TOF 法により走らせ、その軌跡に対して上述の解析法を適用した。本解析により化学反応は必ずしも IRC に沿って起こるわけではなく、IRC 間の跳躍なども見られることがわかる。本成果については Phys. Chem. Chem. Phys. に発表した。

本研究ではグローバル反応経路自動探索法に基づき TOF 古典軌道を解析する着想に基づき手法を開発し、知見を得ることができたが、そもそも動的経路を座標空間における地図の中で解析するためには、地図における各構造の配置に意味がないといけな。一方、最初に作成した金 5 量体のグローバル反応経路地図は構造の配置を効果的に見せるように配置したもので、

各構造の類似性などはあまり考慮されていない。そこで、グローバル反応経路地図における各構造の配置について、座標データをベースに意味のある配置におくことを試みた。古典的多次元尺度構成法を適用すると、類似した構造は近くに配置され、大きく構造の異なる構造は遠くに配置されるように主成分座標を決めることができる。動的古典軌道について新しい地図を用いた解析により、なぜそのような経路をたどるのかについて合理的に解釈できることが示された。本結果については、J. Chem. Theo. Comput. に発表した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

- (1) M. Kamiya and T. Taketsugu, "Ab initio surface hopping excited-state molecular dynamics approach on the basis of spin-orbit coupled states: An application to the A-band photodissociation of CH₃I," J. Comput. Chem., **40**, 456-463 (2019). doi.org/10.1002/jcc.25727 査読有
- (2) K. Sakaushi, A. Lyalin, T. Taketsugu, and K. Uosaki, "Quantum-to-Classical Transition of Proton-Transfer in Potential-Induced Dioxygen Reduction," Phys. Rev. Lett., **121**, 236001 (2018). doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.236001 査読有
- (3) T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, and T. Taketsugu, "On-the-fly molecular dynamics study of the excited-state branching reaction of α -methyl-cis-stilbene," Chem. Phys., **515**, 564-571 (2018). doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.08.017 査読有
- (4) T. Tsutsumi, Y. Ono, Z. Arai, and T. Taketsugu, "Visualization of the Intrinsic Reaction Coordinate and Global Reaction Route Map by Classical Multidimensional Scaling," J. Chem. Theory Comput., **14**, 4263-4270 (2018). DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00176 査読有
- (5) T. Tsutsumi, Y. Harabuchi, Y. Ono, S. Maeda, and T. Taketsugu, "Analyses of trajectory on-the-fly based on the global reaction route map," Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 1364-1372 (2018). DOI: 10.1039/C7CP06528K 査読有
- (6) Y. Ono, K. Yagi, T. Takayanagi, and T. Taketsugu, "Fundamental peak disappears upon binding of noble gas: a case of vibrational spectrum of PtCO in argon matrix," Phys. Chem. Chem. Phys., **20**, 3296-3302 (2018). DOI: 10.1039/C7CP06713E 査読有
- (7) X.-f. Yu, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, "Solvent Effect on the Excited-State Double Proton Transfer Mechanism in 7-Azaindole Dimer: A TDDFT Study with Polarizable Continuum Model," Phys. Chem. Chem. Phys., **19**, 23289-23301 (2017). DOI: 10.1039/C7CP04942K 査読有
- (8) M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, "Global search for low-lying crystal structures using the artificial force induced reaction method: A case study on carbon," Phys. Rev. B, **95**, 184110 (2017). doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184110 査読有
- (9) M. Gao, D. Horita, Y. Ono, A. Lyalin, S. Maeda, and T. Taketsugu, "Isomerization in Gold Clusters upon O₂ Adsorption," J. Phys. Chem. C, **121**, 2661-2668 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09919 査読有
- (10) Y. Harabuchi, R. Yamamoto, S. Maeda, S. Takeuchi, T. Tahara, and T. Taketsugu, "Ab Initio Molecular Dynamics Study of the Photoreaction of 1,1'-Dimethylstilbene Upon S₀ → S₁ Excitation," J. Phys. Chem. A, **120**, 8804-8812 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07548 査読有

〔学会発表〕(計 15 件)

- (1) 武次徹也「第一原理計算に基づく電子励起状態反応素過程とダイナミクスの解明」、日本

化学会第 99 春季年会 (甲南) 学術賞受賞講演、2019 年 3 月 16-19 日

- (2) 武次徹也「反応経路ネットワークを超えた動的反応描像構築にむけて」, JACI 公益社団法人新化学技術推進協会 先端化学・材料技術部会 コンピュータケミストリ分科会 講演会 (東京) 招待講演、2019 年 1 月 11 日
- (3) T. Taketsugu, "Ab initio MD analysis based on a reaction path network", International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018, Langkawi, Malaysia, 招待講演 (keynote lecture) , 2018 年 10 月 29 日-11 月 2 日
- (4) T. Taketsugu, "Reaction path concept in quantum chemistry and dynamics effects", Geometry of chemical reaction dynamics in gas and condensed phases, TSRC workshop, Telluride, USA, 招待講演、2018 年 7 月 17-27 日
- (5) T. Taketsugu, "Dynamic reaction routes beyond the IRC network", 7th JCS (Japan-Czech-Slovak) symposium (Quantum chemistry, from methodology to applications in organic, inorganic, biochemistry and material sciences), Prague, Czech Republic, 招待講演、2018 年 5 月 21-24 日
- (6) T. Taketsugu, "Theoretical study of reactivity of gold clusters: Structural effects and support effects," APS March meeting "Nano and sub-nano clusters as the smallest and highly-tunable interfaces", Los Angeles, USA, 招待講演、2018年3月5-9日
- (7) 武次徹也「量子化学研究の最新の展開：振動状態理論・反応経路網・ダイナミクス」2017 年度「物質階層原理研究」研究報告会 (和光) 招待講演、2018年2月13-14日
- (8) T. Taketsugu, "Theoretical approach to reaction-path bifurcation," International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, Ho Chi Minh, Vietnam, 招待講演、2017年 6月8-10日
- (9) T. Taketsugu, "Ab initio MD study of branching reactions in the excited-state potential energy surface," GAMESS7557SSEMAG Palindromic birthday theory symposium, Kauai, USA, 招待講演、2017年1月15-18日
- (10) T. Taketsugu, "Ab Initio Approach to Photoreaction Dynamics," Thai-Japan Symposium in Chemistry, Chiang-Mai, Thailand, 招待講演、2016年11月15日
- (11) T. Taketsugu, "On-the-fly dynamics study on the photoisomerization mechanism of stilbene and its derivative," Japan-France-Spain Joint Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems, Kyoto, 招待講演、2016年10月26-28日
- (12) T. Taketsugu, "Theoretical study of substituent effects on excited-state dynamics of stilbene," 2nd Japan-Thai workshop on Theoretical and Computational Chemistry 2016, Yokohama, 招待講演、2016年9月21-22日
- (13) 武次徹也「反応経路分岐の理論化学」2016年有機反応機構研究会 (長崎) 招待講演、2016年9月5-7日

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：前田 理

ローマ字氏名：MAEDA, Satoshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。