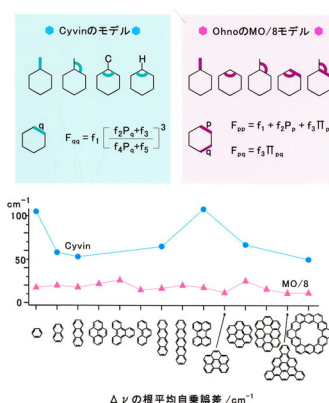


2B20 ポテンシャル表面解析法の開発に基づく分子科学の新パラダイムを目指して (東北大院理) 大野 公一

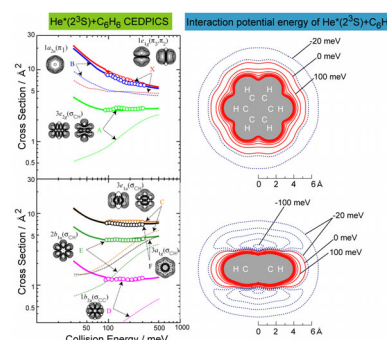
【序】化学現象の多くはポテンシャル表面の特徴に支配されているため、その解釈と予測には、ポテンシャル表面解析手法の開発が重要である。演者は、分子科学における新パラダイムの構築を目標にして、ポテンシャル表面を解析する新たな研究手法を開発してきた。大別すると、(1) 分子内ポテンシャル：分子振動解析法の開発、(2) 分子間ポテンシャル：分子表面解析法の開発、(3) 反応系ポテンシャル：反応経路解析法の開発の3つのカテゴリーに属するポテンシャル表面に関するものであり、そのそれぞれにおいて従来の手法とは異なる新しい研究手法を開発し、構造・物性・反応に関連する諸問題に応用してきた。

【分子内ポテンシャル：分子振動解析法の開発】 Hückel が分子軌道法(HMO 法)を提案して数年後の 1934 年に、Wilson はベンゼンについて CC 伸縮など 6 個の力の定数からなる分子力場を提案した[1]。Wilson の分子力場は、ベンゼンの分子振動を説明できず、HMO 法のような、ベンゼン環からなる多環芳香族炭化水素(PAH) 一般に適用可能なものとはならなかった。それから 40 年以上経過した 1978 年に、任意の PAH への適用を目指す分子振動計算法として、Cyvin らの方法[2]と Ohno の MO/8 法[3]がほぼ同時に提案された。Cyvin らの方法では、 π 電子の共役効果で CC 伸縮の力の定数が変化することが結合次数を用いて考慮されたが、いろいろな PAH の実測振動数との平均自乗誤差(RMS)は、 50 cm^{-1} を下回ることができず、ベンゼンでは 120 cm^{-1} 以上にもなった。これに対し、MO/8 法では、力の定数の評価に結合次数のみならず結合間分極率をも考慮し、ベンゼン及び PAH について RMS は 20 cm^{-1} 程度となった。MO/8 法によって、PAH に対し、実験を前提とせずに予測計算が可能な分子振動計算法が確立した。



ベンゼンの分子振動の *ab initio* 計算は、計算された力場変数をスケールするやり方で実用化し、その後 DFT 計算の振動数にスケール因子をかけるやり方が定着した。演者らは最近、ポテンシャルの非調和性を直接量子化学計算に基づいて考慮する SHS-PF6 法[4]を開発し、ベンゼンの平面分子振動の RMS として 7.8 cm^{-1} となる結果を得た。SHS-PF6 法によって、量子化学計算に基づく非調和振動解析を効率的かつ高精度で行うことが可能となった。

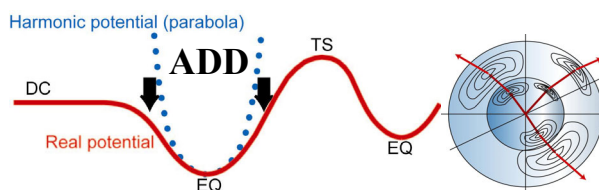
【分子間ポテンシャル：分子表面解析法の開発】 原子と分子の間の相互作用ポテンシャルは、構造・物性・反応の様々な問題と関連して重要である。しかし、実験でその異方性を詳しく観測することは容易でなく、また理論計算でも計算精度の問題から信頼できる計算結果を得ることは非常に難しい。演者らは、希ガスの準安定励起原子を試料に衝突させたときに試料から放出される電子の運動エネルギー分布を原子・分子間の衝突エネルギーの関数として計測する 2 次元ペニングイオン化電子分光法(2D-PIES)を開発し、さらに、実験結果を量子化学計算で求められる相互作用ポテンシャルをベースにして再現する解析法を独自に開発した。さらに、実験結果に



基づいて、相互作用ポテンシャルとイオン化遷移確率を合理的に決定することもできるようになり、イオン化現象を支配する Dyson 軌道を実験に基づいて決定することができた[5]。

【反応系ポテンシャル: 反応経路解析法の開発】 これまで反応経路に沿ってポテンシャル曲面を登坂することができるアルゴリズムが存在しなかったため、 $H\Psi = E\Psi$ を解く精度が近年非常に向上したにもかかわらず、化学反応経路を調べ上げることは、殆ど不可能であった。

演者らは、結合が解離する場合でも結合が組み変わる場合でも、ポテンシャルの安定平衡点から反応経路に沿って移動するときに、ポテンシャルが平衡点周りの調和ポテンシ



ャルから必ず下方に歪み、anharmonic downward distortion(ADD)が発生すること、すなわち、ADD がポテンシャル超曲面(PES)上で化学反応が進行する方向を指し示す「羅針盤」の働きをすることを見出し、PES 上の平衡点(EQ)、遷移構造(TS)、極限反応経路(IRC)等の自動探索を可能にする超球面探索法(SHS 法)を開発した[6]。これにより、従来不可能であったグローバル反応経路図(GRRM)の自動探索や、数十段に及ぶ多段反応経路の探索、安定平衡構造の効率的自動探索等が可能になり、さらに、ONIOM 法を併用して 100 原子を超える触媒系にも適用して、触媒反応機構の解明や新触媒の設計にも応用できるようになった。

なお、SHS 法を利用すると、ポテンシャルの非調和性を非常に効率的に検出することができるため、非調和ポテンシャルの効率的解析および構築に利用することができ、この特徴は、上述の SHS-PF6 法に応用されている。また、この手法によるポテンシャルの効率的構築を、量子化学計算に基づいて PES 上の多数の EQ・TS などで行って、それらを Shepard 内挿法などの補間法で繋ぐことにより、トラジェクトリ計算や MD 計算に必要な PES 上でのエネルギー値を、各点ごとに量子化学計算を逐一行う場合と比べて、飛躍的に(4-6桁程度)効率よく求めることができる[7]。これによって、時間発展を含む動力的な予測計算やモンテカルロ計算が、高精度の量子化学計算をベースにして広範に展開できる見通しが得られた。

【結語】 ポテンシャルを使って、様々な現象の予測を試みるとき、ポテンシャルの形が少し変わると結果がガラリと変わってしまうことがよくある。つまり、ポテンシャル解析の精度が、化学現象の定量的予測性を決定的に支配していることが多い。以上の研究においては、いずれもポテンシャル解析の精度と効率を飛躍的に向上させるものであり、これらの手法の開発によって、分子科学の新パラダイムへと進む見通しが明るくなった。

[1] E.B. Wilson, Jr., Phys. Rev. **45**, 706 (1934).

[2] J.C. Whitmer, S.J. Cyvin, B.N. Cyvin, Z. Naturforsch. **33a**, 45 (1978).

[3] K. Ohno, J. Mol. Spectrosc. **72**, 238 (1978); K. Ohno, J. Chem. Phys. **95**, 5524 (1991).

[4] S. Maeda, Y. Watanabe, K. Ohno, J. Chem. Phys. **128**, 144111 (2008); Y. Watanabe, S. Maeda, K. Ohno, J. Chem. Phys. in press; 本討論会 **1P089** (前田、渡辺、大野)。

[5] N. Kishimoto, K. Ohno, Int. Rev. Phys. Chem. **26**, 93 (2007), and references cited therein.

[6] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).

[7] 本討論会 **3P095** (長田、前田、大野)、**4E03** (前田、長田、大野)。