

## 小分子系のグローバル反応経路地図におけるAFIR経路とIRC経路の比較

<sup>1</sup>北大理, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>JSTさきがけ, <sup>4</sup>物質・材料研究機構○伊藤琢磨<sup>1</sup>, 原渕祐<sup>2,3</sup>, 前田理<sup>2,4</sup>

## AFIR paths and IRC paths in reaction route networks of small systems

○Takuma Ito<sup>1</sup>, Yu Harabuchi,<sup>2,3</sup>Satoshi Maeda<sup>2,4</sup><sup>1</sup> School of Science, Hokkaido University, Japan<sup>2</sup> Faculty of Science, Hokkaido University, Japan<sup>3</sup> JST PRESTO, Japan<sup>4</sup> NIMS, Japan

**【Abstract】** Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation is widely used to analyze the mechanism of chemical reactions. IRC path is defined as mass-weighted steepest descent path from transition state (TS). Using IRC, geometry deformations and energy variations along a reaction path can be obtained. In recent years, reaction analyses based on a global reaction route map on which all minima are connected by IRC paths have become possible. Single-component artificial force induced reaction (SC-AFIR) method is one of the automated reaction path search methods. In AFIR method, a reaction path is followed by minimizing a energy function to which a positive or negative force between fragments is added. The path followed during the minimization of the model function is called AFIR path. In a SC-AFIR search, a lot of AFIR paths appear. In this study, the AFIR paths are analyzed in detail by comparing them with IRC paths.

**【序】** 化学反応の理論解析では、固有反応座標 (IRC) が広く用いられている<sup>[1]</sup>。IRC は遷移状態 (TS) からの最急降下経路として定義され、化学反応に伴う構造やエネルギーの変化の概観を与えるため有用である。近年、反応経路自動探索法の発展に伴い、ある組成に対する全ての TS、極小構造 (MIN)、それらを繋ぐ IRC 経路を含むグローバル反応経路地図を作成し、それを用いて化学反応を解析することが可能となってきた。

反応経路自動探索法の一つである人工力誘起反応 (AFIR) 法<sup>[2]</sup>は、フラグメント間に力への人工力項を加えたモデルポテンシャルエネルギー曲面 (PES) 上での関数極小化によって、反応経路を追跡する。この際に辿る経路は AFIR 経路と呼ばれる。過去の研究から AFIR 経路は TS の近傍を通ることが知られており<sup>[2]</sup>、得られた AFIR 経路を LUP (locally-updated-plane) 法によって緩和することで、素反応に対する TS を簡便かつ自動的に得ることができる。SC-AFIR<sup>[3]</sup>法は、与えられた MIN に対してフラグメントを自動定義し、AFIR 法によって別の MIN への IRC 経路を計算する。新たに得られた MIN に対しても同じ手続きを繰り返し適用することで、IRC 経路のグローバル反応経路地図を作成することができる。このとき、探索の過程で得られる緩和された AFIR 経路 (AFIR/LUP 経路) のグローバル反応経路地図も同時に得られてくる。しかし AFIR/LUP 経路自体の詳細な解析は未だなされていない。

本研究では IRC 経路と AFIR/LUP 経路、それぞれのグローバル反応経路地図を比較し、AFIR/LUP 経路が PES 上でどのような構造変化を追跡するかを調べた。

**【方法】** C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> 系に対して SC-AFIR 法を用いた探索を行い、IRC 経路と AFIR/LUP 経

路、それぞれのグローバル反応経路地図を作成した。この際、AFIR/LUP 経路の頂点は TS と構造が一致するまで十分緩和した。探索計算では高エネルギー領域を探索できる SC-AFIR2 を用いた。SC-AFIR2 による探索は  $\omega$ B97XD/D95V レベル、LUP 法による AFIR 経路の緩和計算、及び IRC 計算は  $\omega$ B97XD/D95V(d) レベルで行った。計算には開発者版の GRRM プログラム<sup>[4]</sup>、及び Gaussian09 を用いた。

**【結果・考察】**  $C_3H_4$  のグローバル反応経路地図を Fig. 1 に示す。IRC 経路は赤線、AFIR/LUP 経路は青線で示す。Fig. 1 より、IRC 経路と AFIR/LUP 経路は、異なる MIN を繋いでいる場合があることが解る。その際、AFIR/LUP 経路の地図は IRC 経路の地図をほぼ内包している。すなわち、二つ以上の AFIR/LUP 経路が共通の TS を通っているケースが複数見つかった。これらの TS を経由する反応は分岐反応であることが示唆される。分岐反応が起きる場合、IRC 上で IRC 経路に直交する方向の曲率が正から負へと変化する谷尾根反転 (VRT) が起きることが過去の研究で指摘されている<sup>[5]</sup>。そのため、分岐の可能性のある IRC 上の全点において PES の二次微分を計算することで IRC に直交する方向の曲率を調べ、VRT の有無を調べた。その結果、複数の AFIR/LUP 経路が共通の TS を通っている場合、その TS からの IRC 上に VRT が存在する場合が多数確認された。また、分岐反応の可能性のある反応経路に対して SPPR プログラム<sup>[6]</sup>を用いて AIMD 計算を行った結果、古典軌道は複数の生成物に分岐することが確かめられた。解析手法の詳細や他の例については当日報告する。

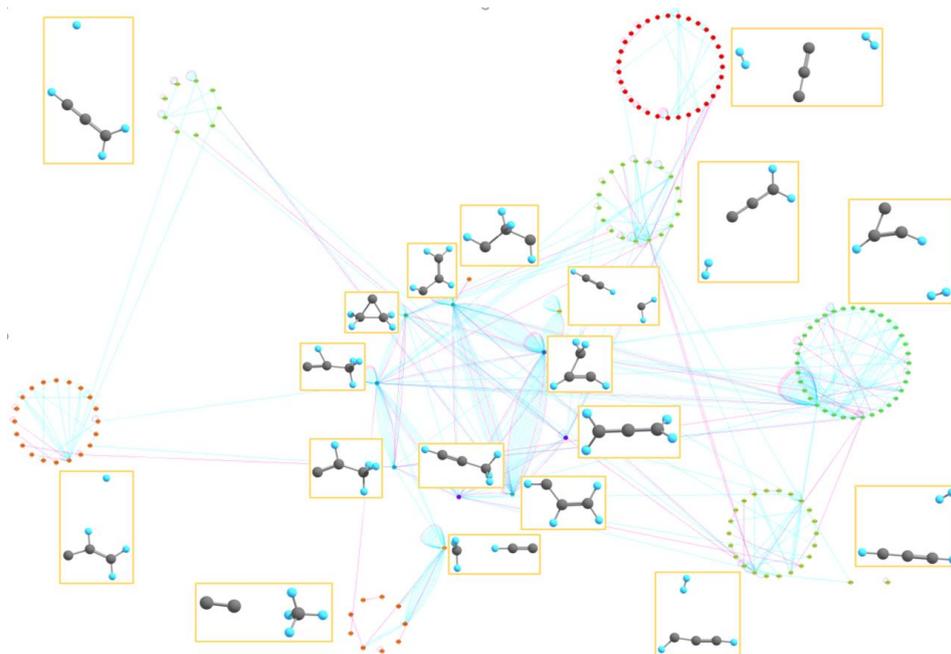


Fig. 1. global reaction route map of  $C_3H_4$

### 【参考文献】

- [1] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 363.
- [2] S. Maeda, K. Morokuma, *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 8, 2335–2345.
- [3] S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* 2014, 35, 166.
- [4] S. Maeda, Y. Osada, Y. Harabuchi, T. Taketsugu, K. Morokuma et al., GRRM, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2018.
- [5] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, 115, 258.
- [6] Y. Harabuchi, T. Ito, M. Okai, R. Yamamoto, Y. Ono, and T. Taketsugu, SPPR, a developmental version at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 2018.