

反応量子化学の基礎：反応経路とダイナミクス

武次 徹也

北海道大学 大学院理学研究院化学部門 (take@sci.hokudai.ac.jp)

本講演では、化学反応に対し量子化学計算に基づき反応機構や反応ダイナミクスを議論するために開発されてきた基礎的な概念や計算手法を解説し、最近の新しい展開についても紹介する。

化学反応素過程を分子レベルで考えるとき、Born-Oppenheimer 近似により原子核の運動と電子状態を分離して扱い、電子 Schrödinger 方程式を解く（または Kohn-Sham 方程式を解く）ことで得られる電子エネルギーを原子核間クーロン反発項と合わせて原子核座標の関数として定義されるポテンシャルエネルギー曲面 (PES) が重要な役割を果たす。分子の安定構造は PES 上の極小点に対応し、化学反応の遷移状態 (TS) 構造は 1 次の鞍点となる。福井は、電子波動関数ベースの反応性理論であるフロンティア軌道理論を確立するとともに、素反応に対し PES 上の 2 つの極小点と TS を最急降下経路でつなぐ固有反応座標 (IRC) の数学的定式化を行った。IRC は PES の形状のみで決まるという意味では動的効果の入らない反応経路であるが、一意的に決められるというメリットがあり、反応機構の解析において重要な役割を果たしてきた[1]。IRC を計算することにより、結合解離や結合生成を含む反応素過程の分子構造変化への直観的描像が得られ、反応障壁の高さや電子波動関数の変化から反応機構の解釈が可能となり、遷移状態理論に基づく反応速度の見積もりや反応経路ハミルトニアンに基づく動力学研究にもつなげることができる。IRC の座標空間における曲がりから反応座標と振動座標のカップリングを評価でき、IRC に沿った振動ポテンシャルの曲率変化から分岐反応の可能性についての議論も可能となる。

IRC 計算は現在多くの汎用的な量子化学計算ソフトに組み込まれているが、そのネックとなるのは TS 構造の計算である。TS 構造の計算では、従来、計算者が最初にそれらしい構造を類推し入力するステップが不可欠であったが、近年、日本発の理論として反応経路自動探索法が開発され、極小構造から網羅的に TS を見つけることが可能となり、グローバル反応経路地図 (GRRM) という新たな概念が提案され、様々な分野へと展開されている[2]。さらに、量子化学計算に基づき反応ダイナミクスを調べることのできる *ab initio* 分子動力学 (AIMD) 法も計算機性能の向上とともに適用範囲が広がっており、溶液内反応や電子励起状態の関わる光反応への展開をはじめとして[3]、スピン軌道相互作用、トンネル効果などを考慮した AIMD 計算手法の開発も進められている。

References.

- [1] S. Maeda, Y. Harabuchi, Y. Ono, T. Taketsugu, and K. Morokuma, *Int. J. Quant. Chem.*, 115 (2015) 258
- [2] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 3683
- [3] Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 118 (2014) 11987