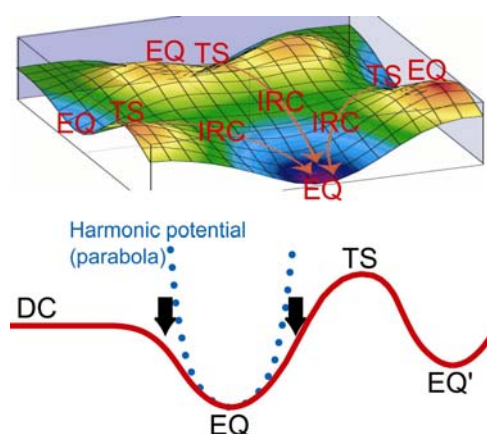


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-3. 化学反応
小項目	1-3-2. 反応経路探索

概要（200字以内）

分子の平衡構造 (EQ) は、ポテンシャル面 (PES) 上のエネルギー極小点に相当し、EQ 同士は遷移状態 (TS) を経由する反応経路 (IRC) で結ばれている。最近、PES 上の非調和下方歪み (図中 ↓) を辿るアルゴリズムの発見によって、EQ や TS を効率よく探索できることが示された。この原理に基づいて開発された超球面探索法によって、任意の化学組成について可能な異性体を調べ、それらを結ぶ反応経路をコンピュータで自動探索することが実現されつつある。



現状と最前線

分子やクラスターの平衡構造 (Equilibrium Structure: EQ) は、量子化学計算に基づくポテンシャルエネルギー表面 (Potential Energy Surface: PES) 上のエネルギー極小点に相当し、EQ 同士 (異性体同士) は反応経路のネットワークで結ばれている。化学反応の遷移状態の構造 (Transition State Structure: TS) は、PES 上の一次鞍点で近似することができ、そこから始まる最急降下経路は固有反応経路 (Intrinsic Reaction Coordinate: IRC) と呼ばれ、化学反応の解析において広く用いられている。従って、構造や反応の理論解析・理論予測は、PES 上の極小点と一次鞍点を探索する問題に帰着する。

量子化学計算法とコンピュータ技術の発展により、PES 上の一点のエネルギー値を精度良く算出することが可能になってきた。さらに、PES の勾配情報を用いた構造最適化計算によって、化学者の直感や経験に基づく初期推定からスタートして EQ や TS を求めることが可能になり、量子化学計算は、化学反応の解析において欠かせないツールの一つになりつつある。一方、もし、PES 上の EQ と TS を初期推定に頼らずに系統的かつ自動的に探索できる手法が確立されれば、ある化学組成において可能な異性体とそれらの異性化反応経路、合成経路、および、分解経路を、コンピュータを用いて自動的に暴き出すことができるようになることが期待される。

しかし、PES は分子振動の自由度個の変数を持つ多次元関数なので、全体をしらみつぶしに調べることは不可能である。例えば、五原子分子の振動の自由度は 9 個 ($3 \times 5 - 6$ 個) あり、空

間全体を 100×100 の正方格子で区切ってしらみつぶしに調べようとする、 100^9 点において量子化学計算を行わなければならない。同様に、六原子分子では 100^{12} 点、七原子分子では 100^{15} 点のように、PES 全体の探索の計算量は、原子数が少なくても、とてつもなく膨大になる。

反応経路ネットワークの探索を目的とするならば、反応経路そのものを辿って芋づる式に EQ と TS を見つけ出すことができれば、最も効率が良いと考えられる。このとき、TS は一次鞍点であるので、そこから始まる反応経路の方向は虚数振動数モード方向に一意に定まる。しかし、EQ から出発する反応経路は一般に多数存在し、それらを見つけて追跡することは、これまで不可能であったため、反応経路を辿って芋づる式に探索するもくろみは実現されていなかった。

2004 年にポテンシャルの非調和下方歪が反応の進行方向を指し示す羅針盤の働きをすること（化学反応の量子原理）が発見され、この原理によって、EQ から出発する反応経路を検出し、追跡することが可能になった。EQ の周囲のポテンシャルは、どの方向を向いても、図中の点線のような調和関数（放物線）になっている。しかし、TS や解離極限に向う方向では、ポテンシャルは必ず放物線から下方に歪んでくる。従って、図中の矢印で示した非調和下方歪みを化学反応の兆候として検出し追跡すれば、EQ から始まる反応経路を辿ることができる。つまり、非調和下方歪みが多次元空間内において羅針盤のような働きをし、EQ からどの方向に向かえば TS へと辿り着くことができるかを指し示してくれることが明らかになった。

多次元空間内で非調和下方歪みを効率良く見つける超球面探索法を、TS から反応経路を下る手法と組み合わせ、反応経路を辿って芋づる式に EQ と TS を探索するプログラム (*GRRM 1.0*) が開発された。*GRRM 1.0* を用いると、量子化学計算に基づいて、任意の化学組成で可能な異性体、異性化経路、分解経路、および、合成経路を自動的かつ系統的に暴き出し、その系のグローバル反応経路地図を得ることができる。単一 CPU のパソコンを用いた場合でも十原子程度の系まで適用可能であり、大規模な計算システムの導入、または、コンピュータの演算速度の向上などによって、応用範囲はさらに拡大すると予想される。また、任意の反応物と生成物の間を結ぶ多段階反応経路の探索や、水素結合クラスターの局所構造の高速自動探索などへの応用も可能になりつつある。

将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 数百原子以上の巨大分子の反応中心における局所構造と反応経路の自動探索
2. 有限温度における水素結合クラスターの構造予測
3. ペプチド鎖のフォールディングメカニズムの解明

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

1. グローバル反応経路地図の全面補間(地図の立体化)と立体地図上での反応動力学解析

キーワード

1. ポテンシャルエネルギー表面、2. 異性体、3. 遷移状態、4. 反応経路、5. グローバル反応経路地図

(執筆: 前田理、大野公一)