

2A7 化学反応経路を完全に探索するための新アルゴリズムの開発

(東北大院理) 大野 公一, 前田 理

Development of New Algorithm for Finding All Reaction Pathways

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) Koichi Ohno and Satoshi Maeda

[序] 近年、量子化学計算の実用性が急速に向上し、化学の問題を計算によって根本的に解明することへの期待が高まっている。有用な物質を効率的に無駄なく作り出す方法、有害な物質を安全な物質へと変換する方法、新規な機能を示す物質の合成など、量子化学計算による自在な設計が望まれている。我々は、この目標に向かって解決すべき課題として「**化学反応経路の完全探索**」をとりあげ、そのための新しいアルゴリズムを開発し¹⁾、いくつかの系に応用して興味深い結果を得た。

[目的] 量子化学計算で求められるポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface: PES) に基づいて、一定の組成をもつ化合物にどのような異性体があり、それらがどのような反応経路で結ばれているか、また、解離反応にはどのような経路があるか(逆向きにどのような合成経路があるか)、全て解明する。すなわち量子化学計算で得られる PES 上の全ての安定構造 (EQ) 及び遷移状態 (TS) とそれらを結ぶ極限的反應経路 (IRC) および解離反應経路 (DC) を完全に解明する。

[現状分析] 原理的には PES の全点について TS や EQ の数学的条件を試せば問題は解決するはずであるが、PES の空間は無限大であり、しらみ潰しの完全探索は実現不能である。PES 上の任意の点からその近傍の EQ を1つ求める方法は、構造最適化法として実用されている。しかし、全ての EQ (異性体) を決定する方法は確立していない。上に凸の1点からその近傍の TS を求める方法は各種提案され実用されているが、TS の近傍を予め知る必要があり、未知の TS 探索には使えない。2つの EQ 間の TS を求める方法が種々実用されているが、未知の EQ や DC がらみの探索には使えない。EQ から出発して TS を探す方法として Eigen-Vector-Following (EVF) 法があるが、近くの TS が見つけられない場合があるなどの欠陥が指摘されている。これまで TS を全て見つける一般的かつ実用的な方法は確立していない。IRC の探索は、TS がわかれば構造最適化と同様、最急降下法などにより下向きには可能であるが、逆に EQ や DC から出発して上へ辿ることは不可能とされている。

[方針] EQ/TS の数学的条件の全点探索は対象が無限大なので不可能である。これに対し、EQ/TS(DC)間の経路追跡は、常に1点の近傍での探索の繰り返しになり、経路の全体は有限な範囲に収まる (DC も有限距離で判定可) ため、有限の手間で実現する可能性がある。経路を下る方法は確立しているので登る方法を開発すればよい。登坂方法が確立すれば、EQ からその周りの全ての TS (DC) へ登り、各 TS から下って新しい EQ または DC を見出す。新しい EQ からまたその周りの全ての TS (DC) を探索し、この操作を繰り返して新しい EQ が見つからなくなれば探索終了となる。

[超球面探索法 (SHS)]¹⁾ 平衡構造 EQ の周囲は調和ポテンシャルで近似される。TS や DC は、EQ から離れると必ず調和ポテンシャルから下方へずれている。したがって、調和ポテンシャルより下方への歪みの大きい所を辿れば TS や DC へ行き着くと考えられる。調和近似を仮定したときの等エネルギー面を用いると調和性からの歪みの検出に都合よい。まず、構造最適化法で EQ を1つ定め、その点で基準座標 Q_i と固有値 λ_i を求める。固有値を用いてスケールした基準座標 $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$ を用いると、上述の調和近似の等エネルギー面は全方向 EQ から等距離の超球面となる。よって、実際の PES に対し、この超球面上での極小点を全て求める。各極小点が TS または DC へ至る反応経路へ

の糸口を表す。超球面の半径を広げつつこの探索を続け、上に凸の地点で TS の局所的探索法を適用して TS を定める。また、構成粒子間の間隔が著しく大きく(例えば最短原子間距離が 3Å 以上に)なったら解離経路(DC)とみなす。なお、*ab initio* 計算の回数を減らして効率的かつ高精度で PES を補間するために、極座標表示1変数 3 次スプラインを用いた「超球面補間法」²⁾を開発した。

[CH₂O 系] 図1にホルムアルデヒド HCHO と同組成の4原子系の *ab initio* PES に我々の SHS 法を適用した結果を示す。探索は HCHO(EQ1) から開始し、HF/3-21G, MP2/3-21G, MP/6-31G の各レベルの *ab initio* PES 上で、芋づる式に EQ5個と TS9個を見出した。Jensen らは Gradient-Extremal 法を用いて PES の完全探索を行った³⁾と主張しているが、それには今回発見された EQ5,TS7,TS8,TS9 は含まれていない。従って図1は CH₂O 系に関する世界初の反応経路全図(global reaction map)である。なお、図中の反応経路はエネルギーの低い向きに矢印で示した。TS を経ない解離経路も多数見つかったが図1では省略した。精密な構造とエネルギーは MP2/cc-pVTZ レベルで最適化し直して求め、EQ1 のエネルギーを 0 kcal/mol としたときのエネルギー値を各構造に付記した。

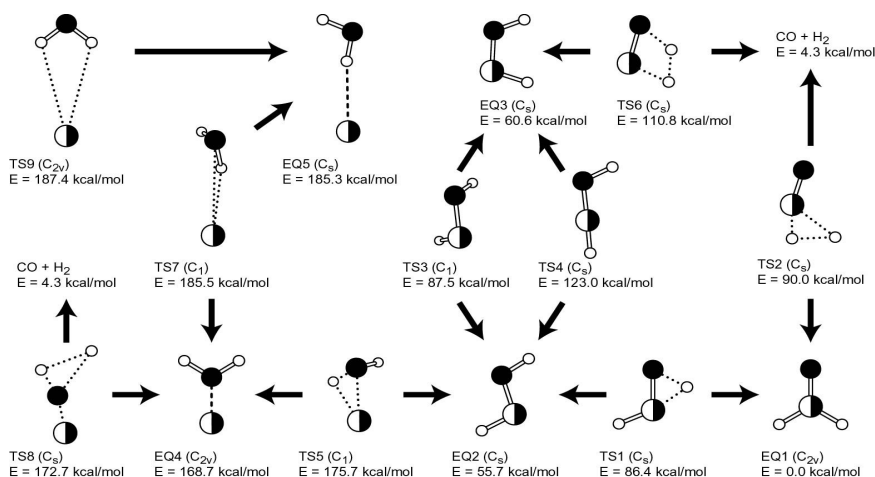


図1 CH₂O の global reaction map: 白丸 : H 黒丸 : O 半丸 : C

用いて PES の完全探索を行った³⁾と主張しているが、それには今回発見された EQ5,TS7,TS8,TS9 は含まれていない。従って図1は CH₂O 系に関する世界初の反応経路全図(global reaction map)である。なお、図中の反応経路はエネルギーの低い向きに矢印で示した。TS を経ない解離経路も多数見つかったが図1では省略した。精密な構造とエネルギーは MP2/cc-pVTZ レベルで最適化し直して求め、EQ1 のエネルギーを 0 kcal/mol としたときのエネルギー値を各構造に付記した。

[CH₂O₂ 系] 次に、全反応経路探索が試みられていない5原子系に挑戦した。図2に蟻酸 HCOOH と同組成の5原子系 CH₂O₂ の *ab initio* PES(STO-3G)に我々の SHS 法を適用した結果を示す(既知反応経路を点線で、新反応経路を実線で示し、TS と TS を含まない解離経路は省略した)。16 種の異性体(EQ)と 46 個の遷移状態(TS)を見出したが、そのうち 12 種の異性体と 36 個の TS が今回新たに発見された。

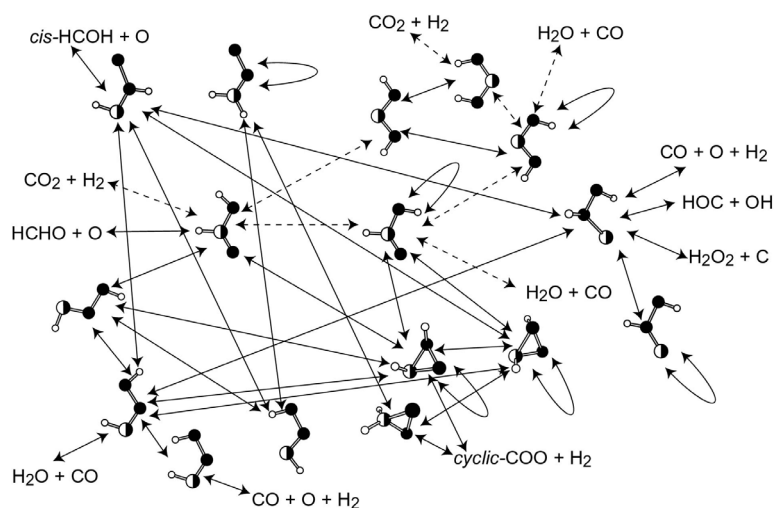


図2 CH₂O₂ の global reaction map: 白丸 : H 黒丸 : O 半丸 : C

[結論] 以上より、SHS 法が反応経路の完全探索に極めて有効な実用性をもつことがわかった。

- 1) K.Ohno, S.Maeda, Chem.Phys.Lett. 384 (2004) 277.
- 2) S.Maeda, K.Ohno, Chem.Phys.Lett. 381 (2003) 177.
- 3) K.Bondensgård, F.Jensen, J. Chem. Phys. 104 (1996) 8025.