

修正版 Global Area Search (GLAS) 法の開発と
分子内化学反応への応用
Development of the revised Global Area Search (GLAS) method
and its application to intramolecular reactions

¹阪大院理, ²筑波大CCS
橘川武知¹, ○山中秀介¹, 川上貴資¹, 奥村光隆¹, 庄司光男²

化学反応経路の探索は, GRRM(ADDF)法[1]により, 密度汎関数理論による電子状態の計算, MD による自由エネルギー計算と並び, 計算化学の基礎技術となりつつある。庄司らによって開発された Global Area Search (GLAS) 法[2]も, 新たなクラスの反応経路自動探索法であり, walker と呼ばれる分子構造に対応する探索担体を複数用意し, 互いのクーロン反発力でポテンシャル平面を広がることにより反応経路を探索する。ADDF 法のように精密にポテンシャル平面の 2 次近似からの歪みを追跡はしないものの, 他 walkers との反発+ポテンシャル平面が移動の原動力となっているため, 大雑駁には曲率のソフトモードを好んで探索する傾向があり, また探索するエネルギーレンジを制御でき, 停留構造の character 特定を除いて Hessian 計算を必要としないといった利点がある。本研究では, GLAS 法に修正を施し, 異性化反応のみならず, cope 転位など結合の解離生成を伴う分子内反応への有効性を吟味した。

GLAS 法のアルゴリズムの概要を Figure 1 に示す。まず初期構造付近にランダムに walkers を生成し (①) 反発力により指定したエネルギーレンジ (Etrg) までの範囲を探索する (②)。最後にそれぞれの walker の分子構造を構造最適化して新たな分子構造を得る (③)。修正版ではもとの理論の基本設計は維持したまま, ステップ②において, (i) 全 walkers の平均に対して行っていたエネルギーレンジの制御を walker 個々に対する制御に変更, また (ii) 探索に対する, 探索済みの構造や方向に対する重複探索を回避, さらにステップ③では (iii) 各 basin を単位として逐次的な walker 生成を行うなどのアルゴリズム修正を行った。

この修正の結果, Alanine dipeptide の Amber 力場(ff98)を用いた MM 計算で, ラマチャンドラン空間内の全平衡構造を探索完了するまでの計算コストをオリジナル版と比較したところ, Force 計算で 1/5 の回数になるなど, より効率的な計算が実現された。また 3-methyl-1,5-hexadiene の cope 転位の PM6 レベルでの反応経路探索計算では, 結合解離が伴う分子内化学反応経路を安定的に探索することが可能となり, その反応経路は, Figure 2 に示すように遷移状態に近い椅子型の構造(RMSD=0.5 Å)を経由していることがわかった。これは, 上記(i)精密なエネルギーレンジの制御, (ii)重複探索の回避の導入によって, ポテンシャル平面の最小エネルギー反応経路に近い経路で探索する GLAS 法本来の長所[2]をより明瞭に引き出した結果であると考えている。その他の計算結果, GLAS 法の修正点や計算の詳細に関しては当日発表する。

【参考文献】

- [1] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 3683 (2013); Y. Mitsuta, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura, J. Comp. Chem. 39, 1913 (2018).
[2] M. Shoji, et al, Bull. Chem. Soc. Jpn. 91, 1465 (2018).

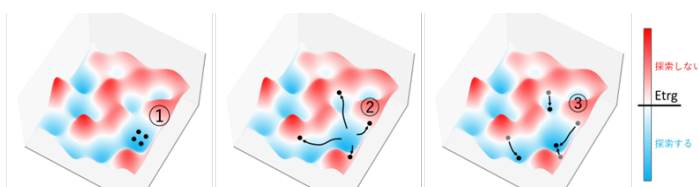


Figure 1 Schematic illustration of the revised GLAS method.

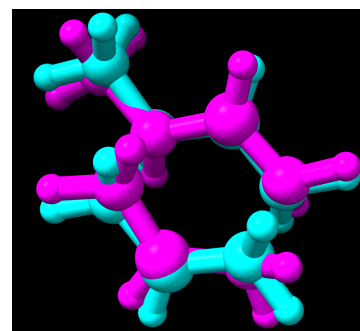


Figure 2 The TS structure (cyan) and the TS-like structure in the calculated reaction pathway for the cope rearrangement (magenta)