

[研究成果]

化学反応経路自動探索法と水クラスターへの応用

前田 理、大野公一
東北大学大学院理学研究科化学専攻

1. 序論

分子やクラスターの安定平衡構造(EQ)は、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上のエネルギー極小点に相当する。また、化学反応の遷移状態の構造(TS)は、PES上の一次鞍点で近似することができ、TS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、IRCを求めることによって、化学反応を解析することができる。従って、化学の諸問題は、量子化学計算に基づくPES上においてEQとTSを探索することによって、理論的に解析または予測することができる[1,2]。

EQやTSの構造は、構造最適化法を用いて得ることができる[1,2]。構造最適化法を用いると、入力した初期構造から出発して、PESの勾配情報を頼りにしながらエネルギーの低い方へとPES上を移動し、エネルギー極小点であるEQを一つ求めることができる。一次鞍点であるTSを求めるには、特定の方向(反応座標に沿った方向)には極大で、かつ、それ以外の全ての方向には極小という、複雑な数学的条件を探索しなければならないため、TSに非常に近い初期構造を用いるか、もしくは、適切な反応座標の方向を入力しなければ、構造最適化計算は失敗してしまう。さらに、構造最適化計算で得られるEQやTSは、PES上に存在する多数の構造の中で、初期構造に最も近いものであるため、信頼できる解析や予測を行うには、初期構造を変えて何度も構造最適化計算を繰り返す、多数の構造を系統的に探索する必要がある。これを行うためには、EQやTSの構造を自動的・系統的に探索する効率的な方法が必要である。

しかし、PES全体をしらみつぶしに探索するには、莫大な計算時間がかかってしまう。 N 原子分子のPESは、分子振動の自由度($f = 3N - 6$)個の内部座標(または基準座標)を変数とする多次元の関数である。PES全体を、 f 個全ての次元について、正方格子を用いてしらみつぶしに調べようとすると、1次元当たりわずか10点に限ったとしても、調べる点の数は 10^f 点にもなってしまふ。つまり、5原子分子では 10^9 回、10原子分子では 10^{24} 回も構造最適化計算をしなければならない。

EQとTSの系統的な探索は、PES上の反応経路ネットワークの探索と考えることができるため、反応経路ネットワーク自身を辿って芋づる式にEQとTSを暴き出していくのが最も効率が良いと考えられる。TSから始まる反応経路は、一次鞍点の虚数振動数モードの方向(上に凸の方向)に沿って最急降下経路を下れば得ることができる。つまり、TSから始まる反応経路は機械的に辿ることができる。一方、EQの周囲のポテンシャルは、全ての方向がパラボラ(下に凸)になっていて、どの方向にTSがあるかを知るの難しい。従って、TSからEQへと反応経路を辿ってPESを下ることは容易にできるが、EQからTSへと反応経路を辿ってPESを上ることは、これまで非常に困難であった。

問題が、盆地の底(EQ)から山登りをして峠(TS)を探す問題と似ていることから、EQから始まるPES上の谷(walking up valley)を辿ることが様々な研究者によって考えられてきたが[1,2]、多くの重要なTSは谷の脇に存在するため、valley followingではそのようなTSを見落としてしまうことが指摘されている[1]。また、walking up valleyはしばし

ば、化学反応とは無関係な非常にエネルギーの高い領域へとつながってしまい、valley following によって反応経路ネットワークを得ようとすると、そのような領域における無駄な計算のために計算時間が増大してしまう。

最近我々は、PES の非調和性に着目し、「EQ の周りの非調和下方歪みを化学反応の兆候として検出し追跡していけば、EQ から TS へと反応経路を辿って PES を上ることができると」、という化学反応に関する一般原理を発見した[3,4]。さらに、非調和下方歪みを検出するためのアルゴリズムとして超球面探索法を開発し、上述の上りの問題を解決した。これにより、任意の EQ から出発して、反応経路を辿って次々と EQ と TS を自動探索することが可能となった[5]。本稿では、本手法[3-5]について解説し、その水八量体クラスター(H_2O)₈ への応用[6]について示す。

2. 化学反応経路自動探索法

2.1. 化学反応の量子原理

様々な化学反応のポテンシャルエネルギー曲線を図 1 に示す。曲線の極小点である EQ の周囲のポテンシャルは調和関数で近似できるが、全ての曲線において、反応が進行する方向では曲線が調和関数から下方に歪んでいる。従って、図中の矢印で示した非調和下方歪み (Anharmonic Downward Distortion: ADD) 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追跡できると考えられる。この ADD は、全く道標の存在しない PES という多次元関数上において、どの方向に進めば EQ から TS へと反応経路を辿ることができるかを示す羅針盤のような役割を持つ。

2.2. 超球面探索法

ADD は、超球面探索(Scaled Hypersphere Search: SHS)法によって検出することができる。超球面探索法では、調和近似の等エネルギー面を用いて ADD を検出する。調和近似の等エネルギー面は、 N 原子系の場合、 $3N - 6$ 個の基準座標を軸とし、EQ を中心とする超楕円面を成している。この超楕円面は、その表面上の調和近似のエネルギー値が一定になるように選んだ面なので、この表面上において実際のエネルギー値が極小となる点にお

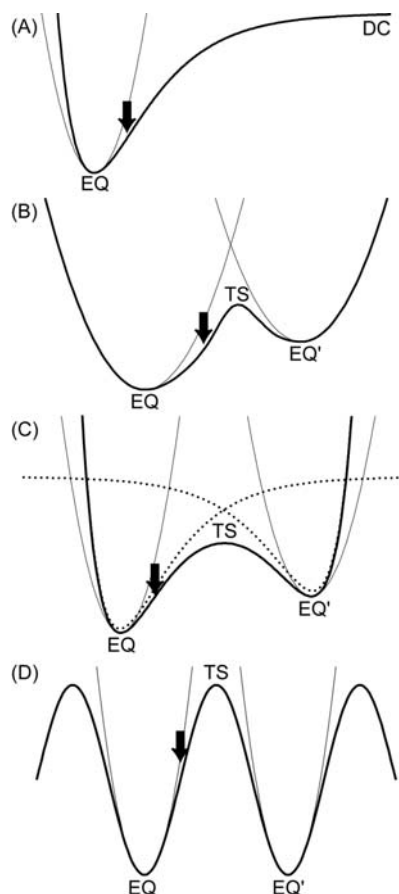


図 1、様々な化学反応のポテンシャルエネルギー曲線と対応する調和関数の関係。化学反応が進行する方向では必ずポテンシャルは調和関数から下方に歪むため、この非調和下方歪み(矢印)を追跡すれば反応経路を探索できる。

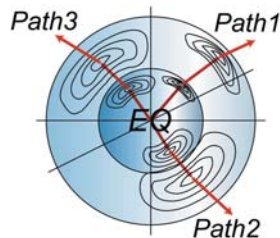


図 2、超球面探索法による反応経路の追跡。EQ を中心とする超球面上のエネルギー極小点を、球面を広げながら追跡すれば、化学反応の量子原理に基づいて反応経路を辿ることができる。

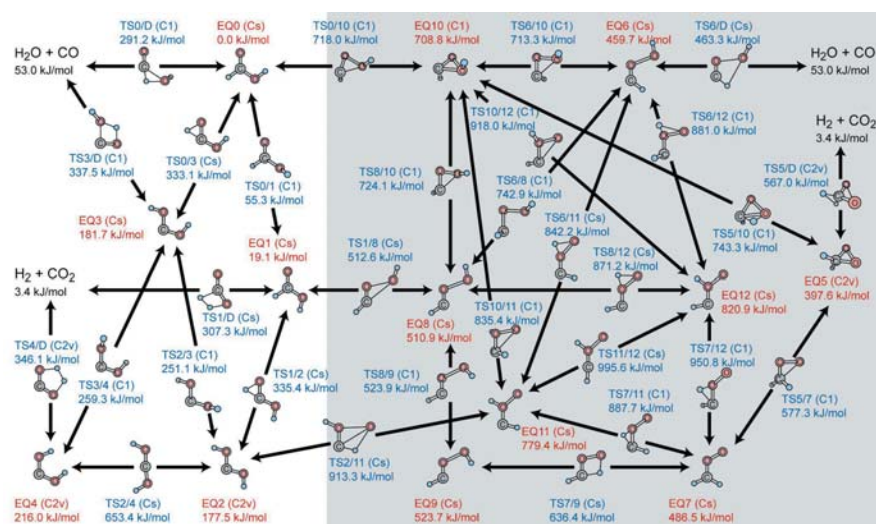


図3、超球面探索法によるH₂CO₂のグローバル反応経路地図。安定構造はEQ_nとラベルされ、EQ_nとEQ_mとを結ぶ反応経路上の遷移状態の構造はTS_{n/m}とラベルされている。カッコ内は各構造の対称性を示し、エネルギー値は最安定構造である蟻酸分子のトランス体(EQ0)に対する相対値である。化学結合は二重線で表され、遷移状態において組み変わる結合は細線で示されている。

いてADDは極大となる。このとき、基準座標 Q_i を対応する固有値 λ_i でスケールした座標 $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$ (scaled normal coordinate)を新しい座標系として用いると、調和近似の等エネルギー面はまん丸の超球面に変化する。従って、ADDは q_i に基づく超球面上のエネルギー極小点として検出することができる。つまり、図2に示すように、超球面の半径を広げながらADDを超球面上のエネルギー極小点として追跡すれば、化学反応の量子原理に基づいて、EQから始まる反応経路を辿っていくことができる。

超球面探索法によって十分に様々な反応経路を探索するには、超球面上のエネルギー極小点を系統的に探索する方法が必要となる。これは、逐次最適化消去 (Iterative Optimization Elimination: IOE)法[5]によって効率的に行うことができるが、IOE法の詳細については本稿では省略する。

2.3. 化学反応経路自動探索アルゴリズム

本手法は任意のEQから出発して、PES上のEQとTSを自動探索することができる。つまり、使用者は、EQを一つ求めてインプットファイルに入力するだけで、信頼できる化学反応の理論解析と予測に必要な様々なEQとTSを系統的に得ることができる。以下に、自動探索アルゴリズムを示す。

- ① EQの周囲において、超球面探索法とIOE法によって反応経路の入り口を系統的に求める。
- ② 得られた反応経路を追跡し、その先のTSまたは直接解離チャンネルを求める。
- ③ 得られたTSからIRCを辿り、別のEQもしくは解離チャンネルを求める。
- ④ 手順②および③で得られた新しいEQとTSをリストに登録する。
- ⑤ EQのリストを検索し、まだ手順①-④を適用していないEQがあれば、手順①へ戻って適用する。
- ⑥ 探索終了。

2.4. GRRM1.00 プログラムとその応用例

我々は、2.3 章で示した手続きによって、任意の EQ から出発し、反応系路を辿って次々と EQ および TS を探索し、PES 上のグローバル反応経路地図(Global Reaction Route Map: GRRM)を得ることのできるプログラムパッケージ GRRM1.00 を開発した。GRRM1.00 は、量子化学計算プログラムである GAUSSIAN03 [7]と連動して、ab initio 法や density functional theory (DFT)法による PES 上のグローバル反応経路地図を得ることができる。簡単な応用例として、 H_2CO_2 という組成で表される系の PES 上のグローバル反応経路地図[4]を図3に示す。良く知られた蟻酸分子の構造(図3のEQ0)から出発し、2.3 章の手続きによって反応経路ネットワークを辿って行き、ジヒドロキシカルベン分子、ジオキシラン分子、および、様々な過酸化物の構造を EQ_n として得、 EQ_n と EQ_m とを結ぶ反応経路上の $\text{TS}_{n/m}$ も同時に求めることができる。従って、GRRM1.00 を用いれば、任意の化学組成においてどのような構造が安定に存在可能か? 安定構造同士はどのような反応経路で結ばれているか? といった、化学の基本問題に対して系統的な答えを出すことができる。これまでに、 H_2CO (ホルムアルデヒド)[3-5]、 H_4C_3 (プロピン、アレン)[5]、 $\text{H}_3\text{C}_2\text{N}$ (アセトニトリル)[8]、 HC_3N (シアノアセチレン)[9]、 $\text{H}_4\text{C}_2\text{O}$ (アセトアルデヒド、ビニルアルコール、エチレンオキサイド)[10]といった基本的な有機分子や星間分子について、GRRM1.00 によってグローバル反応経路地図を作成することができた。

一方、多くの個別的な問題では PES 全体の情報が必要なわけではなく、重要な構造の周り、反応物と生成物の間、或いは、あるエネルギー以下の部分、といった限定された領域を効率良く調べることが実践的には重要になる。そのような場合においても、化学反応の量子原理と超球面探索法は非常に有効である。

2.3 章のアルゴリズムでは、手続き⑤において得られた EQ のリストを検索し、超球面探索法を適用していないものがあればそれを選択し、リスト内における全ての EQ の周りを詳しく調べる。しかし、予め重要な構造が実験や経験から分かっている、かつ、目的もはっきりしている場合には、注目する構造の周りだけに超球面探索法を適用すればよい。例えば、ある構造から始まる分解反応経路は、その逆過程を考えると、その構造の生成機構になっている。そこで、本手法を最小のアミノ酸であるグリシン分子に応用して、その分解経路を系統的に調べることによって、 CO_2 と NH_3 と CH_2 といった単純な3分子からグリシン分子が生成する反応機構を2種類見出した[11,12]。また、キラリティーを持つ最小のアミノ酸であるアラニン分子に応用し、アラニン分子から始まるキラリティー消失異性化反応経路を系統的に探索し、D 体から L 体または L 体から D 体への熱変換機構を4種類得ることができた[13]。

生成物の構造を中心とし、反応物の構造を球面上に含むような大きな半径の超球面を選び、その超球面上のエネルギー極小点を球面の半径を縮小しながら追跡する球面縮小法[14,15]を用いれば、任意の反応物と生成物の間の反応経路を迅速に探索できる。球面縮小法を用いれば、20 原子を超える大きな系の反応経路探索が可能であり、アラニンジペプチドの配座異性化反応[14]や、 C_{20} クラスターの30段階以上からなる多段階異性化反応経路の探索が可能となった[15]。

また、IOE 法および2.3 章のアルゴリズムを改良し、PES 上の低エネルギー領域の EQ を高速探索する手法を開発し、水八量体クラスターの構造解析に応用した結果について以下で詳細に解説する[6]。

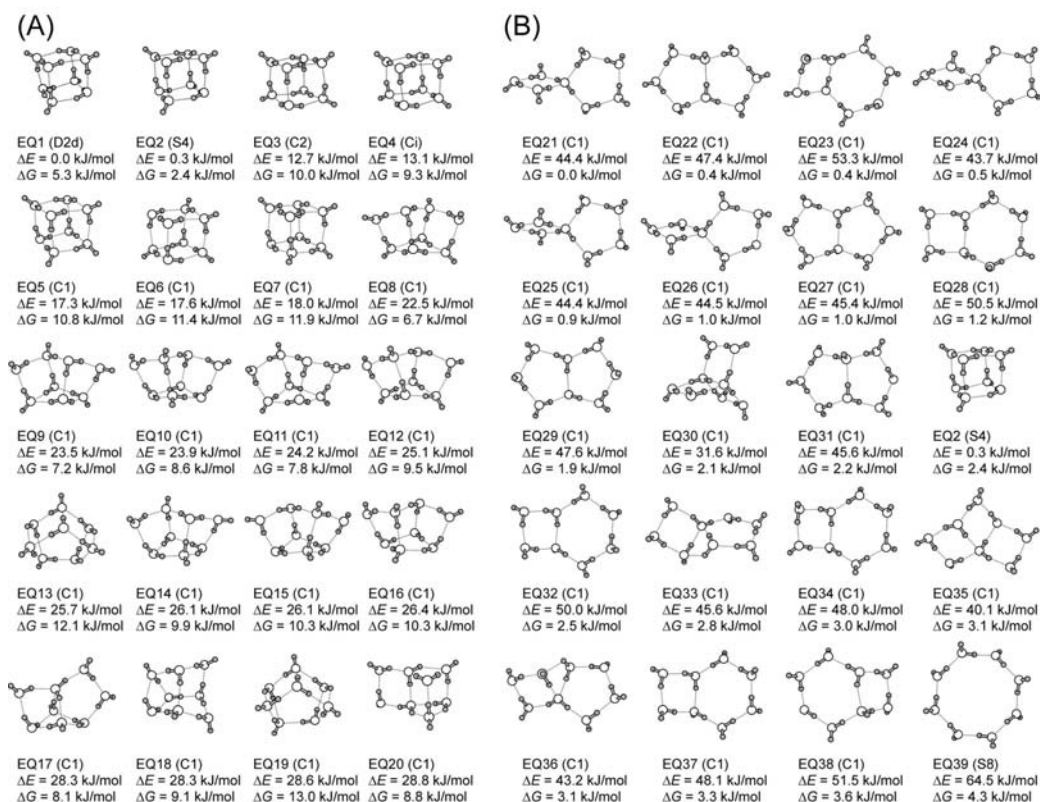


図 4、超球面探索法によって得られた 164 個の安定構造(EQ)の中で、(A)ポテンシャルエネルギーの低い方から 20 番目までの構造、および、(B)400 K における自由エネルギーが低い方から 20 番目までの構造。 ΔE および ΔG は、最安定構造に対する相対ポテンシャルエネルギー値および相対自由エネルギー値をそれぞれ示す。カッコ内は各構造の対称性。

3. 水八量体クラスター (H_2O)₈ への応用

水クラスターなどの水素結合クラスターは、水溶液中の溶媒和構造、または、水溶液表面やエアロゾル表面などの微視的モデルとして重要で、その構造について盛んに研究が行われている。中でも、水の八量体クラスター (H_2O)₈ については、Clementi 等の理論研究から始まり [16]、30 年以上に亘る膨大な研究が存在する。当初、(H_2O)₈ の最安定構造は水分子が環状に連なった単環構造であると予測されたが [16]、その後の研究で、D_{2d} 対称のサイコロ型が最安定構造であることが示された [17,18]。また、S₄ 対称のサイコロ型も D_{2d} 対称のものに匹敵するほど安定であることが見出され [19]、その後、低温の分子線を用いた実験によって D_{2d} 対称と S₄ 対称のサイコロ型が共に観測されている [20,21]。

一方、水素結合は化学結合よりもずっと弱く、温度が上昇すると簡単に異性化反応が進行してしまうため、有限温度における構造解析には最安定構造だけではなく多数の構造異性体を系統的に求め、解析において考慮しなくてはならない。(H_2O)₈ については、110–230 K において、構造がサイコロ型から平面型に転移してしまうことが静電モデルポテンシャルを用いたモンテカルロ計算によって予測されている [22–24]。このとき、有限温度における水素結合クラスターの構造解析には膨大なモンテカルロ計算を行う必要があるため、簡便なモデルポテンシャルを用いて解析を行う必要があった。しかし、

モデルポテンシャルは様々な系に一般的に応用することができないという難点がある。つまり、水クラスターのように十分信頼できるモデルポテンシャルが既に開発されている系でなければ、有限温度における構造解析は困難であった。もし、*ab initio* 計算に基づく PES に直接適用可能な効率の良い手法が存在すれば、系を問わず一般的に有限温度の解析が行えるようになると期待できる。今回、我々の超球面探索法によって、有限温度における水素結合クラスターの構造解析を *ab initio* 計算に基づいて行えるようになったので報告する[6]。

3.1. 計算方法と適用結果

超球面探索法については、2章において述べた通りである。今回、PES 上の低エネルギー領域の EQ を高速探索するために、IOE 法および 2.3 章のアルゴリズムを一部改良したが、これについては文献 6 の Appendix に詳しく記述した。

まず、超球面探索法を RHF/6-31G レベルの PES に応用し、181 個の EQ を得た。この過程で、約 20 万回の勾配計算を行う必要があったが、これは、この系のモンテカルロ計算による解析が必要であった数十億回[24]と比べてはるかに少ない回数での計算であり、RHF/6-31G レベルの *ab initio* 計算の PES に容易に応用することができた。次に、RHF/6-31G レベルの構造を初期構造とする構造最適化計算を B3LYP/6-311+G**レベルの PES 上で行い、最終的に 164 個の EQ を求めることができた。最後に、分散力を考慮するために、MP2/6-311++G(3df,2p)レベルでエネルギー値を改善した。B3LYP/6-311+G**レベルおよび MP2/6-311++G(3df,2p)レベルでの計算において、東北大学情報シナジーセンターの並列コンピュータ TX7/i9610 を利用した。

図 4(A)に、得られた 164 個の EQ の中で安定な方から(ポテンシャルエネルギーが低い方から)20 個の構造を示す。これまでの理論計算や実測と同様に、 D_{2d} 対称のサイコロ型が最安定構造であり、ほぼ同じ安定性を持つ S_4 対称のサイコロ型が二番目に安定であった。一方、各構造において振動解析を行い、400 K における自由エネルギーを計算した結果、各構造の安定性の順位は一変した。図 4(B)に、得られた 164 個の EQ の中で 400 K における自由エネルギーに関して安定な方から 20 個の構造を示す。図 4(B)では、多くが二重リング構造であり、一重や三重のリング構造も安定な方から 20 位以内に含まれている。この結果は、本手法が温度上昇による構造転移を再現できることを示している。

3.2. 熱力学シミュレーション

温度による構造転移をより詳細に解析するために、熱力学シミュレーション[25]を行った。構造群 A の温度 T におけるカノニカルなポピュレーションは次式で表せる。

$$P_A(T) = \frac{\sum_{i \in A} Z_i(T)}{\sum_i Z_i(T)}, \quad (1)$$

式(1)の $Z_i(T)$ は温度 T における構造 i の分配関数で、各構造の周囲のポテンシャル面を調和関数で近似した場合、次式で表せる。

$$Z_i(T) = \frac{2N! \exp(-\beta E_i)}{m_i \prod_j^{3N-6} (\beta h \pi_{ij})}, \quad (2)$$

式(2)において、 m_i は構造 i の対称操作の数、 E_i は構造 i のポテンシャルエネルギー、 ν_{ij} は構造 i の j 番目の調和振動数、 N は原子数、および、 $\beta = 1/kT$ である。今回、構造群 A として、サイコロ型と二重リング型を選んだ。つまり、式(1)の分子は、サイコロ型に分類される全ての EQ の分配関数の和、或いは、二重リング型に分類される全ての EQ の分配関数の

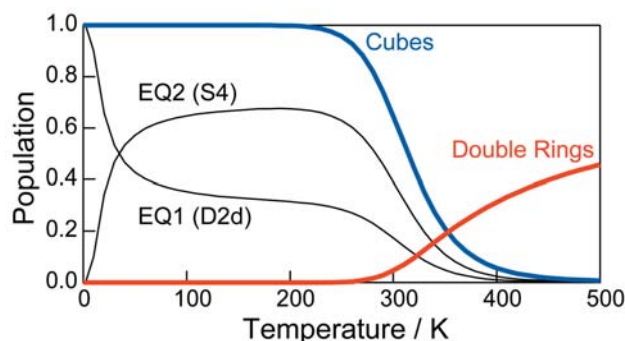


図5、超球面探索法によって得られた164個の安定構造を用いた熱力学シミュレーションによるサイコロ型(Cubes:青太線)、二重リング型(Double Rings:赤太線)、EQ1(細線)、および、EQ2(細線)のポピュレーションの温度依存性

和とした。一方、式(1)の分母は、今回得られた164個全てのEQの分配関数の和である。また、サイコロ型の中でも特に安定な D_{2d} 対称と S_4 対称のものについては、個々の構造のポピュレーションを計算した。

図5に、164個のEQに基づく熱力学シミュレーションによって得られたサイコロ型(Cubes:青太線)と二重リング型(Double Rings:赤太線)のポピュレーションの温度依存性を示す。図5には、 D_{2d} 対称と S_4 対称のサイコロ型のポピュレーションの温度依存性も細線で示されている。低温領域では、 D_{2d} 対称と S_4 対称の二種類のサイコロ型がほぼ100%を占めている。これは、低温の実験におけるこれら二種類の構造の観測[20,21]およびそれを支持するモンテカルロ計算結果[22,23]を良く再現している。一方、温度が上昇するとサイコロ型のポピュレーションは減少し、二重リング型が支配的になってくる。高温では様々な構造に系が分布できるため、二重リング型だけで100%を占めるわけではなく、図4(B)の一重や三重リング型も大きな寄与を持っている。高温で二重リング型が重要になる傾向も、最近行われたモンテカルロ計算の結果[24]と良く一致する。従って、本手法によって、*ab initio*計算のPESに基づいて、非常に広い温度範囲における水素結合クラスターの構造を解析できたと結論できる。

3.3. 結論

これまで、有限温度における水素結合クラスターの構造解析には膨大なモンテカルロ計算が必要不可欠であった。そのため、適用範囲は簡便なモデルポテンシャルに限定されてしまい、水クラスターのように十分に信頼できるモデルポテンシャルが存在する系でなければ解析を行うことができなかった。今回、超球面探索法によって、非常に少ない計算量で実測やモンテカルロ計算を十分再現できることを示した。超球面探索法は極めて高効率であり、*ab initio*計算のPESに直接応用できるため、十分に信頼できるモデルポテンシャルが存在しない系であっても解析が行える。今後、例えば、様々な分子の溶媒和構造、電荷や孤立電子対を持つ分子の溶媒和構造、金属原子や原子クラスターの溶媒和構造、水素結合クラスター内における化学結合組み換え反応の解析など、様々な面白い問題に対して、*ab initio*計算のPESに基づいて信頼できる解析と予測を行うことができると期待できる。

4. 謝辞

水八量体クラスターの、B3LYP/6-311+G**レベルにおける構造最適化計算と MP2/6-311++G(3df,2p)レベルにおけるエネルギー値計算において、東北大学情報シナジーセンターの並列コンピュータ TX7/i9610 を利用させていただきました。当研究室のコンピュータにおいて 30 分以上かかっていた B3LYP/6-311+G**レベルにおける二次微分行列の計算が 5 分程度で行えるようになり、研究の効率を大幅に向上することができましたことをここに感謝致します。

本研究は、科学研究費補助金：(萌芽研究)「超球面アルゴリズムによる化学反応経路自動探索法の開発」、平成 17~18 年度、課題番号：17655001;、研究代表者：大野公一、21 世紀 COE プログラム：「大分子複雑系未踏化学」(東北大学)、および、日本学術振興会特別研究員 DC1、前田理、平成 16~18 年度、のサポートを得て行われました。

5. 参考文献

- [1] Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1514.
- [2] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley: Chichester, 1998.
- [3] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.
- [4] Ohno, K.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8933.
- [5] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5742.
- [6] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4527.
- [7] Frisch, M. J.; et al. *GAUSSIAN 03, Revision C.02*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [8] Yang, X.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7319.
- [9] Yang, X.; Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *418*, 208.
- [10] Yang, X.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5099.
- [11] Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1372.
- [12] Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 240.
- [13] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 492.
- [14] Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 95.
- [15] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174306.
- [16] Kistenmacher, H.; Lie, G. C.; Popkie, H.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 546.
- [17] Brink, G.; Glasser, L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3412.
- [18] Kim, K. S.; Dupuis, M.; Lie, G. C.; Clementi, E. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 451.
- [19] Tsai, C. J.; Jordan, K. D. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3850.
- [20] Gruenloh, C. J.; Carney, J. R.; Arrington, C. A.; Zwier, T. S.; Fredericks, S. Y.; Jordan, K. D. *Science* **1997**, *276*, 1678.
- [21] Buck, U.; Ettischer, I.; Melzer, M.; Buch, V.; Sadlej, J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578.
- [22] Pedulla, J. M.; Jordan, K. D. *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 593.
- [23] Tharrington, A. N.; Jordan, K. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7380.
- [24] Miyake, T.; Aida, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 215.
- [25] Wales, D. J.; Doye, J. P. K.; Miller, M. A.; Mortenson, P. N.; Walsh, T. R. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 1.