

2E04 GRRM 法と ONIOM 法を組み合わせた巨大系の反応中心に関するポテンシャル表面の系統探索

(豊田理研¹、エモリー大²、京大福井センター³) 大野 公一¹、前田 理^{1,2}、諸熊 奎治^{2,3}

【序】ポテンシャル表面(PES)上の遷移状態(TS)や平衡構造(EQ)を調べることは、理論的に化学反応機構を解明する上で重要であるが、原子数が多くなると、徹底的な探索が困難になる。これまで巨大な系の全自由度について構造最適化計算を行うことは非常に難しい課題であったが、ONIOM 法では、反応中心とそれ以外の座標とを分けて扱う microiteration 法を導入し、この問題を解決した[1]。一方、GRRM 法では、ポテンシャルの非調和下方歪み(ADD)の大きい方向を追跡する(ADDF)アルゴリズムにより、PES 上の TS および EQ を系統的に自動探索することができる[2]。本研究では、ONIOM 法・microiteration 法と GRRM 法・ADDF とを組み合わせた μ -ADDF 法を開発し、数百原子以上からなる巨大分子内の化学結合組換反応について、全自由度に関し完全最適化された TS を系統的に自動探索することを可能にした。

【方法】反応系を、反応中心に属する N 原子系と、それ以外の非反応中心に属する M 原子系とに分割して考える。計算レベルは反応中心を QM、非反応中心を MM として QM/MM 法 (ONIOM 法) によって計算効率を向上させる。ADDF による反応経路追跡のための勾配と Hessian の取扱については、microiteration 法に従い、全てのステップの QM 計算直前で MM 原子配置を完全最適化する。こうすると、ポテンシャルの 2 次までの展開において、勾配は $3N-6$ 次元の反応中心座標にのみ依存し $3M$ 次元の非反応中心座標には依存しなくなる。また、2 次微分も反応中心座標(x_i)に関する effective Hessian として次式のように求めることができる。

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} = h_{ij}^R - \sum_m^q \sum_n^q h_{im}^C \gamma_{nm}^N h_{nj}^C \quad (1)$$

ここで h_{ij}^R は反応中心座標 R に関する Hessian、 h_{im}^C および h_{nj}^C は、反応中心座標 x_i, x_j と非反応中心座標 y_m, y_n との Hessian のカップリング項、 γ_{nm}^N は非反応中心座標の Hessian の逆行列である。このようにして得られる反応中心座標に関するポテンシャル勾配と effective Hessian を用いて GRRM 法の ADDF アルゴリズムを適用し、TS の完全自動探索を行う。

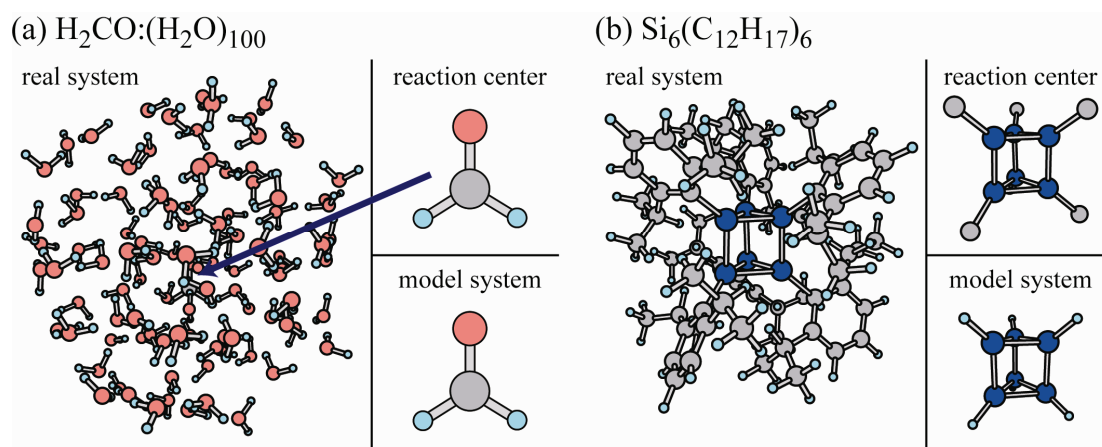


図1 巨大反応系 real system : (a) 100 個の水分子で溶媒和されたホルムアルデヒド分子 (b) 実際に合成されている hexasilaprizmane 誘導体 $\text{Si}_6(\text{C}_{12}\text{H}_{17})_6$ reaction center : 反応中心 model system : 比較のために QM 計算のみを行うモデルシステム

【結果・考察】 今回開発した microiteration-ADDF(μ -ADDF)法をテストする対象とした系(real system)の概要を図 1 に示す。(a)は 100 個の水分子で溶媒和されたホルムアルデヒド分子、(b)は 1994 年に Sekiguchi ら[3]によって合成された hexasilaprizman(Si_6)骨格をもつ $\text{Si}_6(\text{C}_{12}\text{H}_{17})_6$ である。図の右上に、反応中心(reaction center)となる部分、(a)ホルムアルデヒド H_2CO 分子、(b) Si_6C_6 を拡大して示した。また、図の右下に、QM 計算の対象となる部分だけを切り離れたモデルシステム、(a)ホルムアルデヒド、(b) Si_6H_6 をそれぞれ示した。

式(1)の effective Hessian の効果を見るために、(a)の $\text{H}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})_{100}$ の反応中心座標の基準振動に関する調和振動数($\omega_1, \dots, \omega_6$)の計算結果を表 1 に示す。

表 1 $\text{H}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})_{100}$ の反応中心(H_2CO)の調和振動数 (cm^{-1})

	式(1)の Effective Hessian	式(1)の h^R ; 無補正 Hessian	H_2CO のみの Hessian
ω_1	1332	1348	1329
ω_2	1371	1392	1374
ω_3	1675	1690	1674
ω_4	1903	1906	1910
ω_5	3170	3226	3208
ω_6	3300	3318	3299

この結果から明らかのように、式(1)の第 2 項(microiteration で非反応中心が最適化されること)もなって反応中心部分の Hessian が変化する効果)を含まない場合(2 列目)は振動数がかなり高めになるのに対し、式(1)全体の effective Hessian による振動数(1 列目)は、反応中心だけのモデル系(H_2CO 分子)の場合(3 列目)と大差ない。このことは、ADDF アルゴリズムを用いる際の反応中心の基準座標に、式(1)の effective Hessian を使うことの重要性を示している。

表 2 に 304 原子を含む巨大系 $\text{H}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})_{100}$ に対する performance を示す。

表 2 $\text{H}_2\text{CO}(\text{H}_2\text{O})_{100}$ の ADDF 計算における ADD 経路数、勾配計算回数、Hessian 計算回数

	μ -ADDF 法 (式(1)の Effective Hessian)	μ -ADDF 法 (式(1)の h^R ; 無補正 Hessian)	H_2CO のみの Hessian
ADD 経路数	9	14	9
勾配計算回数	2665	5741	2482
Hessian 計算回数	117	192	101

反応中心の異性化経路の候補として見出される ADD 経路数は、effective Hessian を用いれば H_2CO 分子自身のとおり 9 個であるが、無補正 Hessian では 14 個にも増加し、余分な経路は TS 近くを通らない不要な経路であることが見出された。これは、ADDF 法の性能が ADD の検出に参照関数として用いる調和関数の精度に大きく依存するため、(1)式の effective Hessian の導入が、 μ -ADDF 法の performance 向上の重要な鍵であったことがわかる。一方、effective Hessian による μ -ADDF 法では、勾配と Hessian の QM 計算回数は H_2CO のみの場合とほぼ変わらない。 $(\text{H}_2\text{O})_{100}$ の MM 最適化計算は QM 計算より遙かに軽く、 μ -ADDF 法と ONIOM 法により、100 個もの水分子を余計に含む巨大系の自動 TS 探索が反応中心のみのモデル系と同程度の計算コストで可能になった。このことは $\text{Si}_6(\text{C}_{12}\text{H}_{17})_6$ でも同様であった。

[1] F. Maseras, K. Morokuma, J. Comput. Chem. **16**, 1170 (1995); T. Vreven, M.J. Frisch, K.N. Kudin, H.B. Schlegel, K. Morokuma, Mol. Phys. **104**, 701 (2006).

[2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).

[3] A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. **115**, 5853 (1995).