

3E08

反応経路自動探索法 GRRM の特性評価と機能拡充

(豊田理研¹, 国立情報研², 東北大院理³) ○大野公一¹, 佐藤寛子², 岩本武明³

【序】ポテンシャル表面上に存在する平衡構造とそれらを結ぶ反応経路は、平衡点の周囲のポテンシャルの非調和下方歪み (ADD) に着目することによって芋づる式に探索することができ、GRRM 法として開発し実用に供してきた[1]。GRRM 法には他の方法にはない特色があり、未知の構造をも含む化学情報を個々の化学式について系統的に探索することが可能であるが、その基本特性について、これまで十分明確にしてこなかったもので、今回、報告する。さらに、GRRM プログラムをより高機能に改善する試みについてもその現状を報告する。

【方法】量子化学計算には Gaussian プログラム (g03, g09) を使用し、ADD に着目する超球面探索を並列化して行うことができる GRRM11 [2]を用いて、反応経路網の全面探索および限定探索 (Large ADD Following 法のパラメータ LADD を使用) を行った。比較のため、原子価理論に従う構造異性体を Molgen 4.0 [3]を用いて求めた。

【結果・考察】表 1 に、GRRM (B3LYP/6-31G*)と Molgen によって求めた化学構造の数を示す。Molgen は、各原子が通常の原子価に従う構造異性体を迅速に探索することができるが、HCN の異性体としてよく知られている HNC や、CH₃CN の異性体である CH₃NC は、-NC 基が原子価を満たさないので、探索の対象にならない。また、Molgen では、回転異性体のような立体配座の異なるものも区別されない。

ニトロメタン H₃CNO₂ について、GRRM では 150 種類の異性体が見出されるのに対し、Molgen による構造異性体は 15 種類である。ベンゼン C₆H₆ の異性体は、GRRM ではまだ探索中であるが既に 1400 種類以上見出されているのに対し、Molgen による構造異性体は 217 種類である。

GRRM で探索される構造の特徴を明らかにするために、図 1 に H₃CNO で探索された 30 種類の構造のエネルギー分布を示す。

H₃CNO について Molgen で見出された構造は、NH₂-CHO、HO-CH=NH、HO-N=CH₂、CH₃-NO、N(H)C(H₂)O 三員環構の 5 種類であり、それぞれ、図 1 の GRRM によるエネルギー分布における構造番号、1、(2, 3, 4, 5)、(8, 9)、10、

表 1 GRRM と Molgen で自動探索された化学構造の数

化学式	GRRM	Molgen
	異性体数	構造異性体数
HCN	2	1
H ₂ CO	4	1
HCNO	9	3
BCNOS	122	35
H ₂ CO ₂	17	2
H ₂ C ₂ O	14	3
H ₂ C ₂ O ₂	50	9
H ₃ C ₂ N	19	5
H ₃ CNO	30	5
H ₃ CNO ₂	150	15
H ₄ C ₂ O ₂	115	10
H ₆ C ₆	>1400	217

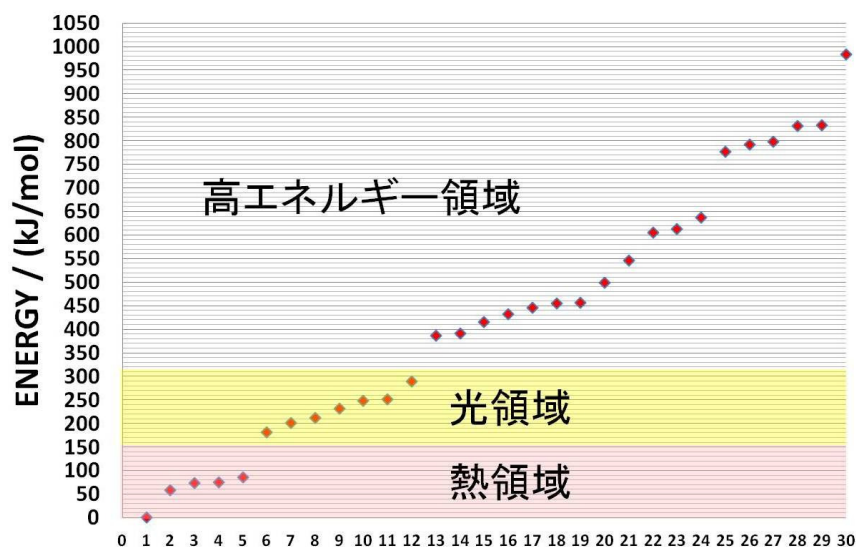


図 1 GRRM で探索された H₃CNO の異性体のエネルギー分布

12に対応する。そのうち、最初の2つは、150 kJ/mol (1.6 eV) 以下の熱エネルギー領域（熱領域）にあり、(8, 9), 10, 12は、150-300 kJ/mol (1.6-3.2 eV)の範囲の可視光に相当する光エネルギー領域（光領域）にある。(2, 3,4, 5)は、いずれもビニルアルコールの=CH₂基をイミノ基=NHで置換した構造に相当し、C=N結合に対するOH基とNH基の向きが異なるだけである。8と9は、OH基の向きが異なるだけである。したがって、熱領域と光領域の12種類の構造のうち、Molgenでまったく予想できないのは(6, 7)と11だけである。(6, 7)はヒドロキシアミノカルベンHOCNH₂であり、C原子が原子価を満たさない。また、11は電荷分離したイオン構造O=N⁺H-C⁻H₂をもつ。このため、これらは、Molgenの探索対象からはずれている。したがって、GRRMでは、Molgenで見出される通常の原子価を満たす構造を、熱領域や光領域などの低エネルギー領域において、多様な立体異性体を含めて見つけ出すとともに、Molgenでは探索できないカルベンなどの不安定化学種や光領域を超える高エネルギー領域の化学種を多数みつけることができる。このことは、GRRMでは、従来からの原子価理論では予想のつかない化学種を見つけ出すことができることを意味している。また、GRRMは、エネルギーの貯蔵に有用な高エネルギー物質の探索に優れていることがわかる。

GRRMでは、反応経路網の全面探索ができるという重要な利点があるが、それには多大な計算時間を要するという問題点が付随する。しかし、低エネルギー領域を優先する限定探索オプションのLADD=*n*を指定することによって大幅に探索時間を短縮することができる[4, 5]。図2に、LADDを用いない全面探索の結果と比べて、LADD=3としてH₃CNOの探索を行った結果、見つけられた異性体（赤色：Found）と見つけられなかった異性体（白色）のエネルギー分布（縦軸の単位はkJ/mol）を示す。

LADD=3の場合、全面探索と比べて計算時間は約12分の1に短縮されているにもかかわらず、400 kJ/mol以下の低エネルギー領域（光領域と熱領域を含む）の異性体はすべて見つけられていることがわかる。

【結論】 GRRMは、原子価理論に従う経験的な予想では見逃されるような未知の化学種やエネルギーの貯蔵に有用な高エネルギー化学種の探索に優れている。比較的低エネルギーの光領域や熱領域の構造に限定すれば、全面探索と比べて10分の1以下に探索時間を短縮することができる。GRRMの機能拡充に関する新しい取り組みについては当日報告する。

[1] 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).

[2] 大野公一, 長田有人, 前田理, 諸熊奎治, 第14回理論化学討論会, 岡山 (2011), 2D1b.

[3] Molgen 4.0, <http://molgen.de/?src=documents/molgenonline>

[4] 大野公一, 第5回分子科学討論会, 札幌 (2011), 1P122.

[5] 大野公一, 豊田報告 No65, 21 (2012), http://www.toyotariken.jp/activities/65/F03_Ohno.pdf

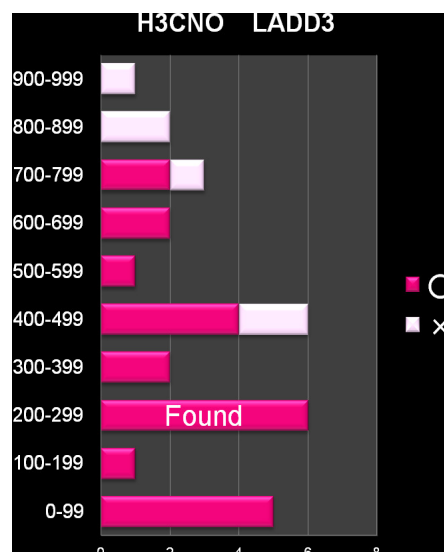


図2 GRRM法のLADD=3による限定探索で見つけられたH₃CNOの異性体(赤色: Found)のエネルギー分布(白色部分は全面探索による)