

1E15

複雑分子系の異性化反応ネットワークに埋め込まれた時間階層構造の抽出

(¹北大 生命科学学院, ²北大 理, ³北大 電子研, ⁴埼玉大情報メディア基盤センター)

○永幡 裕¹, 前田 理², 寺本 央^{1,3}, Chun-Biu Li³, 堀山 貴史⁴, 武次 徹也² 小松崎 民樹^{1,3}

An extraction of hierarchical organization of embedded timescales buried in complex reaction network

(Graduate School of Life Science, Hokkaido Univ.¹, Faculty of Science, Hokkaido Univ.², Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.³, Information Technology Center, Saitama Univ.⁴)

○Yutaka Nagahata¹, Satoshi Maeda², Hiroshi Teramoto^{1,3}, Chun-Biu Li³, Takashi Horiyama⁴, Tetsuya Taketsugu², Tamiki Komatsuzaki^{1,3}

【序】 例えば、本講演で紹介するアリルビニルエーテル (C_5H_8O) のクライゼン転位反応では、実験での反応速度定数が、綺麗なアレニウス型となるが[1]、計算機を使って反応経路を探索してみるとウェルやサドルが複雑に絡み合った、非常に複雑なポテンシャルエネルギー地形が得られる。また、“反応ネットワーク”が、計測する時間間隔に依存して変わることも報告されている[2]。これらの事実から、観測される“実効的な反応”があり、そこでの状態は計測する時間間隔に依存していて、また階層的にその“状態”が変わっていることが示唆される。本講演では、一次反応ネットワークから、そこに埋め込まれた時間階層構造を抽出するアルゴリズムを提案し、近年開発された反応経路自動探索アルゴリズム(GRRM)[3]を用いて抽出した C_5H_8O の異性化反応経路ネットワークに適用した結果を紹介する。類似した研究として、Krikov & Karplus [4]によって考案された transition disconnectivity graph があるが、(Keck らが変分型遷移状態理論[5]で提案した)流量最小となるように“遷移状態”を選ぶ階層的な解析手法には(“遷移状態”に相応しくないものを選んでしまう)Unbalanced cut と呼ばれる問題が存在することが彼ら自身により指摘されている[4]。我々の手法はその問題をできるだけ自然に解決し、複雑な反応ネットワークに埋め込まれた階層的な状態を抽出するものである。

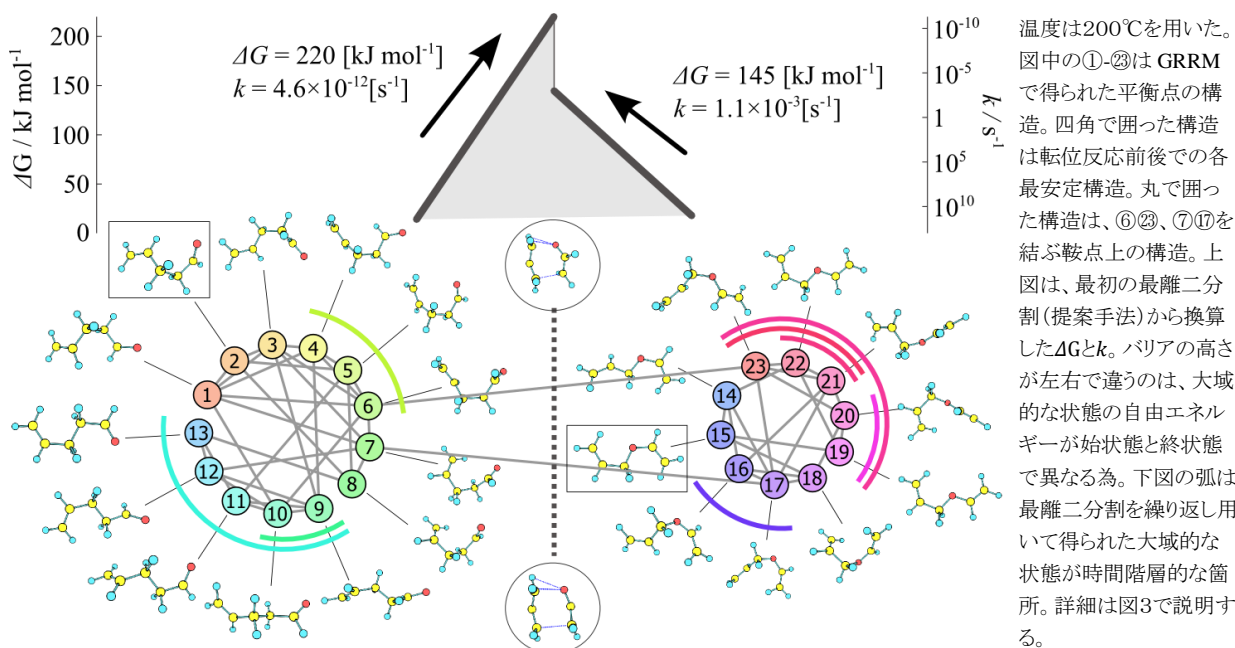


図1 C_5H_8O の異性化反応ネットワークと開発したアルゴリズムを用いた解析結果の概略

【理論】 Eyring による遷移状態理論[6]では、(1)反応系と遷移状態の間に平衡が成り立ち(準平衡仮説)、(2)遷移状態が一度通過すると戻ることのない不帰点で、かつ(3)生成系から反応系への反

応は考慮しないことが仮定されていた。これらの仮定は、遷移状態→“往來のしにくい”断面で表されることを意味しているが、流量最小となる断面→遷移状態であるとは限らない。実際、複雑なネットワークに対して流量最小となる断面を愚直に探索すると、必ずしも遷移状態として妥当な断面を切り出さない(例えばポテンシャルエネルギー面の端では流量ゼロである)。このような考察から、我々は複数の極小エネルギー構造、サドル構造群からなる大域的な状態 S と S^c (S に含まれない領域)間の“往來が最小となる”分割面を遷移状態の定義として、次の分割(最離二分割(MDB)と名づけた)から定めた。

$$\operatorname{argmin}_{S \subset V} [\max\{p_{\Delta t}[S^c|S], p_{\Delta t}[S|S^c]\}]$$

ここで、 $p_{\Delta t}[S^c|S]$ は S から S^c に時間間隔 Δt の間に反応する遷移確率である(全系は平衡状態にあるとする)。一次反応の解に対応するマルコフ連鎖が存在することから、得られた分割面を横切る遷移確率から反応速度定数を求めることができる。我々は、計算レベル CCSD(T)/jun-cc-pVTZ//M062X/6-311+G(2d,p)で C_5H_8O の平衡点と鞍点上の構造を求め、得られた異性化反応ネットワークの解からマルコフ連鎖を得、最離二分割を用いて解析した。

【研究結果】 得られた解析結果のうち、クライゼン転位で最も重要な、大域的な反応(図1の⑭…⑰→①…③の遷移)についてみると、速度定数は律速段階だけを評価した場合には過大評価(大域的な状態の内部の緩和を見ていないことに相当)するのに対し、最離二分割を用いた場合には、より実験データに近い速度定数を再現している。また、実験値から見積もられた活性化エネルギーが 127 kJ/mol であるのに対し、律速段階だけを評価した場合には 120 kJ/mol、最離二分割から換算した場合は 125 kJ/mol となることが明らかとなった。最離二分割を繰り返し用いて得られた時間階層木(図3)からは、転位反応の始状態と終状態の両方に時間階層構造があることが分かった。この階層構造の数値的な妥当性については講演で発表したい。

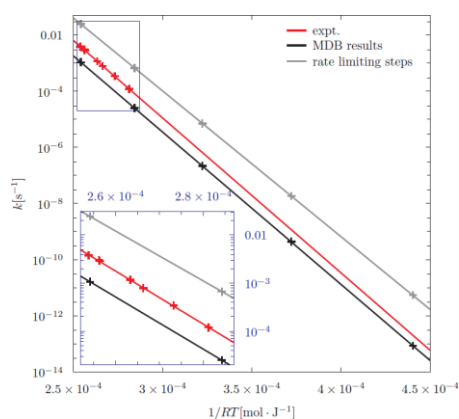


図2 速度定数の温度依存性比較

赤(真ん中)は実験[1]、黒は解析結果、灰色が律速段階だけを用いた結果。

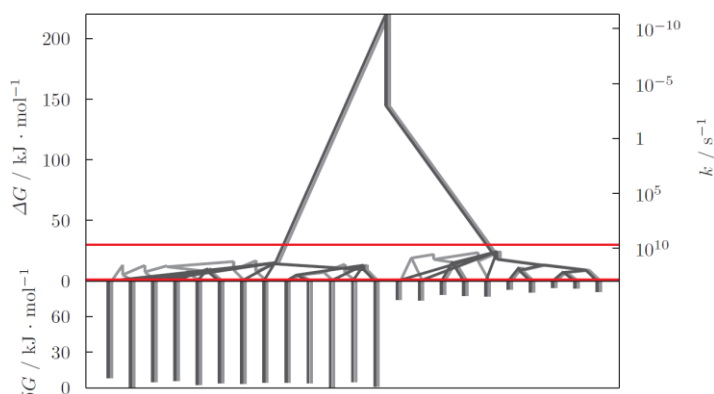


図3 最離二分割を繰り返し用いることで得られた時間階層木

図1上で示した最離二分割を繰り返し用いた結果。灰色は直接の結果、黒は時間階層があるところだけで書いたもの。上図は速度定数に関わる自由エネルギー差、下図はウェルの相対的な深さで、構造は左から図1の①、…、⑰の順。

【参考文献】

- [1] F. W. Schuler and G. W. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3155 (1950)
- [2] T. Sultana, et al., *J. Chem. Phys.* **139**, 245101 (2013)
- [3] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013)
- [4] S. V. Krivov and M. Karplus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 14766 (2004)
- [5] J. C. Keck, *J. Chem. Phys.* **32**, 1035 (1960)
- [6] H. Eyring et al., “*The Theory of Rate Processes*” (McGraw-Hill Book Company 1941)