

## 量子化学計算による反応経路の大規模自動探索： 探索結果の可視化とIRC解析

量子化学探索研究所 ○大野公一，渡邊啓正，時子山宏明

### Large-Scale Automated Exploration of Reaction Pathways by Quantum Chemical Calculations: Visualization and IRC Analyses

○Koichi Ohno, Hiromasa Watanabe, Hiroaki Tokoyama  
*Institute for Quantum Chemical Exploration, Japan*

**【Abstract】** Automated entire explorations of reaction pathways were performed for  $C_6H_6$ ,  $H_3CNO_3$ , and  $H_6C_3O_2$ . Efficient and reliable levels of calculations for exploration on potential energy surfaces were studied. A new visualization tool of explored structures and reaction pathways was developed. Interesting spatial reaction pathways were discovered, e.g. acetylene trimer directly produces a benzene molecule via only one transition structure without catalyst.

**【序】** 化学反応は、個々の原子が時々刻々位置を変えながら空間反応経路に沿って進行するが、実験による観測は容易でない。断熱ポテンシャル上の固有反応座標 IRC は、量子化学計算に基づいて自動探索することができる[1]。今回は、 $C_6H_6$  等について反応経路自動探索を行い、その結果を可視化するとともに IRC 解析を行うことで、興味深い反応過程を見出したので報告する。

**【方法】** 原子の移動過程は、初期（実験）条件に依存する。原子移動のトラジェクトリ解析を何本か行ったとしても、起こりうる現象の特殊な例の記述にとどまる。遷移構造 (TS) が既知ならば、そこからの擬似ダイナミクス解析が行えるが、依然、初期条件に依存する。IRC は、TS から反応座標方向に無限小の速度で移動する経路であり、膨大な多様性を孕む化学反応の空間反応経路を代表する。ただし、起こりうる反応の TS は1つとは限らない。反応経路情報が著しく欠如している現状では、反応経路網の網羅的探索と空間反応経路を代表する IRC の詳細な解析が肝要である。ポテンシャル情報は、できるだけ精密に得ることが望まれるが、高いレベルでは計算負荷が過大になる。本研究では、反応経路網の全面探索をどの程度の計算レベルで行うのが妥当であるか判断するため、 $H_6C_6$  および  $H_3CNO_3$  を例にとって検討した。

反応経路網の全面探索には、GRRM プログラム (GRRM11) [2] を用い、電子状態計算には Gaussian プログラム g09 を使用した。16 コア計算機 16 台を用い、多数のコアによる大規模並列探索を行うために NeoGRRM [1] を利用した。

反応経路網の全面探索で得られる平衡構造 (EQ) の数が数百を超えると、遷移構造 (TS) の数、すなわち、素反応過程の数は、数千から数万にも達し、膨大な探索結果の解析を手作業で行うと、数年以上かかると予想される。このため、GRRM プログラムによる反応経路網の探索結果を自動解析して Web ブラウザ上に表示させるプログラム GRRM-GDSP [3, 4] を使用した。GRRM-GDSP では、開発当初の 2009 年から、立体構造の可視化に Jmol [5] を使用してきたが、セキュリティチェックの強化で画像処理に使う Java やブラウザに最新 Version の利用が要求されるようになり、Jmol を用いる GRRM-GDSP の利用が著しく不便になった。そこで、より簡便に可視化するため、本研究では、GLmol [6] を利用する方式に切り替え、GRRM-GDSP の新版を作成した。

**【結果・考察】**  $C_6H_6$  256 コアの計算環境で反応経路網の全面探索を行った。RHF/6-31G で、11.9 日で EQ2728 個、TS23566 個を得た。DFT/6-31G\* では、66.4 日で EQ1644 個、TS13489 個を得た。得られた EQ 及び TS の数は、以前 SCC-DFTB で 872 日を要

して得た結果[6]の EQ7062 個、TS26663 個よりかなり少ない。SCC-DFTB では、計算精度の粗さに由来する構造が非常に多数得られており、レベルを上げて再最適化を行うと、EQ や TS の数が大幅に減少する。全面探索の結果は、高いレベルで再最適化して検証する必要がある。詳細な検証は進行中であるが、興味深い結果がいくつか得られている。その一例は、アセチレン 3 分子からベンゼンが生じる反応過程が、RHF や DFT レベルの探索では得られなかったが、DFTB での探索で見出された。B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311++G\*\*, MP2/6-31G\*\*, MP2/cc-pVTZ で TS の

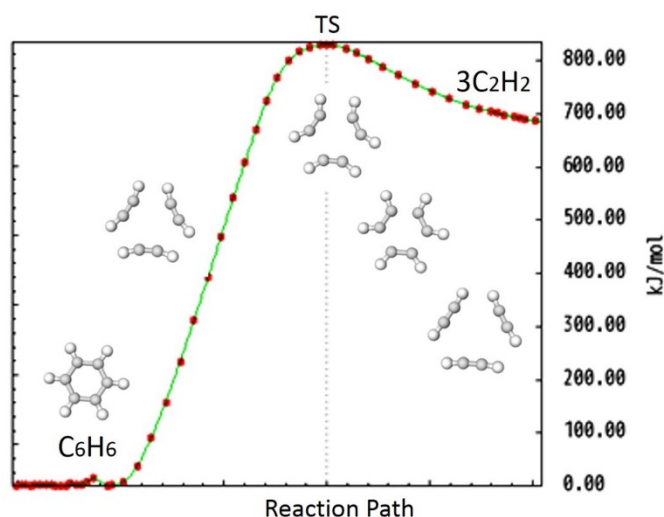


Fig. 1. Explored Reaction Channel of 3C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> into Benzene.

構造最適化を行ったのち IRC 解析を行い、D<sub>3h</sub> のアセチレン 3 量体構造から D<sub>6h</sub> のベンゼンが生じる反応経路の存在を確認した。アセチレン 3 量体構造は、DFTB ではクラスターとして求められたが、より高レベルでは、解離チャンネルとなっており、このため、RHF や DFT での探索では、この経路が得られなかったものと考えられる。

**H<sub>3</sub>CNO<sub>3</sub>** 全体が化学結合した異性体とそれらの相互反応経路の解明を課題として、反応経路網の探索を行った。安定な異性体の 1 つである H<sub>2</sub>N-O-COOH について、立体配座探索を各種の計算レベルで行い、高いレベルと同様の結果を与える効率的な計算レベルとして、B3LYP/6-31G\*が妥当であることを見出し、そのレベルで H<sub>3</sub>CNO<sub>3</sub> の全面探索を実施した。16 コアの計算機 1 台で 361 日を要して、EQ676 個、TS5181 個が得られた。同じ計算レベルで、16 コアの計算機 16 台による並列探索では、同等な結果が 12.4 日で得られた。得られた構造を初期構造として、計算レベルを B3LYP/6-311++G\*\*に上げて再構造最適化を行ったところ、EQ 数、TS 数ともに減少した。クラスター構造を除外した EQ 数は、465 個から 452 個に減少した。13 個の構造は再最適化で同一構造に重複して最適化された。TS 数は、全体で 5181 個から 4556 個へと減少し、約 12% の TS が融合もしくは消失した。1 つの分子とみなせる EQ の数は、計算レベルを上げて約 3% しか減少しなかったことから、安定構造の探索には、B3LYP/6-31G\*のレベルで大半が探索できていることが確認された。また、TS の方も、B3LYP/6-31G\*で約 88% が把握できていることがわかった。なお、講演では、計算レベルによって、得られる反応経路マップにどのような違いがあるか議論する。

**H<sub>6</sub>C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>** 16 コア機 16 台で、B3LYP/6-31G\*レベルでの全面探索を行い、39.7 日で、EQ1369 個、TS10104 個を得た。プロピオン酸 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH 分子が、エチレン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、水 H<sub>2</sub>O、一酸化炭素 CO の 3 分子の衝突による 1 段階の過程で合成される空間反応経路や、メタンとアセトラクトンからプロピオン酸や酢酸メチルが 1 段階でできる空間反応経路など、興味深い反応素過程が多数見出された。

**【結論】** 実験では確認されていない興味深い衝突反応素過程が、GRRM プログラムによる反応経路自動探索と可視化ツールによる IRC 解析で多数見出された。

#### 【参考文献】

- [1] K. Ohno, *Chem. Rec.* **16**, 2198-2218 (2016), and references cited therein.
- [2] GRRM11, S. Maeda, Y. Osada, K. Morokuma, K. Ohno (2011).
- [3] 大野公一、前田理、豊田研究報告 第 63 号, 79 (2010). [http://www.toyotariken.jp/Toyota\\_report/63/09.pdf](http://www.toyotariken.jp/Toyota_report/63/09.pdf)
- [4] K. Ohno, N. Kishimoto, T. Iwamoto, H. Satoh, *J. Comput. Chem.* **38**, 669-687 (2017).
- [5] Jmol, <http://jmol.sourceforge.net/>
- [6] GLmol, <https://osdn.net/projects/webglmol/>
- [7] H. Tokoyama, H. Yamakado, S. Maeda, K. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **88**, 1284-1290 (2015).