

密度汎関数法を用いた反応経路自動探索における分散力補正の効果

¹東北大院理, ²量子化学探索研究所○岸本直樹¹, 大野公一^{1,2}

Effect of dispersion force correction on automated reaction route exploration using density functional theory

○Naoki Kishimoto¹, Koichi Ohno^{1,2}¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan² Institute for Quantum Chemical Exploration, Japan

【Abstract】 Effect of dispersion force correction on automated reaction route exploration was examined by DFT calculations at the theoretical level of B3LYP with 6-31G(d) basis set and Grimme's dispersion with the original D3 damping function (GD3). Results of equilibrium structures, transition structures, and dissociation channels were compared with the results of the 2nd-order perturbation theory (MP2) with the aug-cc-pVDZ basis set. For stable conformers, results by B3LYP with/without dispersion forces are consistent with the MP2/aug-cc-pVDZ result, which is also the case with the result by DFTBA calculation except for the energy order. For higher-energy isomers, B3LYP exploration results in clusters, which was not obtained with the dispersion force correction. The exploration by the B3LYP method can be thought that the energy range of the obtained isomers is wide. However, the dispersion force correction suppresses the generation of clusters, which is in common with the MP2/aug-cc-pVDZ method.

【序】 電子相関効果を入れた計算が可能になるため、密度汎関数法 DFT は化学反応経路の量子化学計算においても有力な方法として盛んに用いられている。よく使われている混成汎関数 B3LYP は長距離相互作用に欠点があることが知られており、少し離れた相互作用が重要なケースにはあまり向いていない。一方、Post SCF 法の一つである 2 次の摂動法 (MP2) は分散力など電子相関由来の相互作用も計算できるために信頼度は高いが、ポテンシャル面上の反応経路探索に用いるには高コストである。そこで本研究では、分散力補正を入れた DFT 法を用いた反応経路探索法で得られた結果を比較することで、化学反応経路探索に適した計算方法を検討した。

【方法】 DFT 計算は量子化学計算プログラム Gaussian09 [1]を用いた。基底関数には分極関数を加えた 6-31G(d)を用い、分散力は Grimme の半経験的方法 (GD3) [2]で補正した。計算では必要があれば波動関数を非制限にする Stable=OPT オプションを用いた。反応経路の探索には GRRM14 [3]の非調和下方歪み追跡法 (ADDF) を用い、glycine (NH₂CH₂COOH) の最安定な構造 (立体配座) の周辺のみを限定的に探索した。

【結果と考察】 Fig. 1 に示したように、B3LYP では 200 kJ/mol 以上のエネルギーの高いクラスターが異性体として得られたが、分散力補正を入れた場合には、エネルギーが高い異性体は 200 kJ/mol 以下の COC 三角構造を含む分子であった。よって、最安定な立体配座の周辺では、B3LYP で様々な異性体を広いエネルギー範囲で探索することができたのに対して、分散力を補正することで polyvalent な結合を形成して安定化した平衡構造を探索することはできたが、クラスターは計算されなかった。

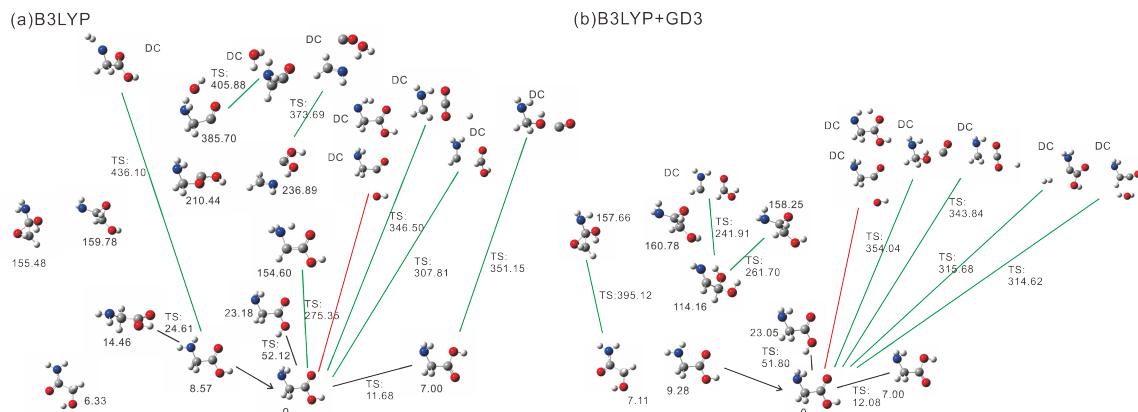


Fig. 1 Calculated isomerization pathways from the most stable conformation of glycine by (a) B3LYP/6-31G(d) and (b) B3LYP+GD3/6-31G(d) (in kJ/mol).

glycine の安定な配座異性体のエネルギーを比較すると、B3LYP に分散力補正を入れてもあまり変化はない。MP2/aug-cc-pVDZ (Fig. 2) と比べるとどちらも 4 kJ/mol 程度高い異性体が見られる。遷移状態や解離経路に関しても、B3LYP に分散力補正を入れてもエネルギーはあまり変化しない。しかし、Fig. 2 の 224.98 kJ/mol の異性体 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ は、B3LYP では得られたが、分散力補正を入れたときにはこの異性化経路は得られなかった。以上のように、エネルギーの高い領域は計算方法に依存してかなり結果が異なっている。

半経験的な tight-binding DFT 方法である DFTBA の結果も Fig. 3 に示すが、安定な異性体のエネルギーの順序が正しくなく、また、エネルギーの高い異性体や解離経路が他の計算方法の結果とはかなり違って計算されたが、低コストで計算できるので安定な異性体の経路探索に利用する場合には有用である。講演では、長距離相互作用をパラメーターで補正した半経験的汎関数 ωB97X などについても、分散力を加えた結果について議論する。

【参考文献】

- [1] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09, Revision D.01 (2013).
- [2] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104 (2010).
- [3] S. Maeda, Y. Hrabuchi, Y. Osada, T. Taketsugu, K. Morokuma, K. Ohno, Global Reaction Route Mapping (GRRM) Program, Ver. 14.01 (2014).

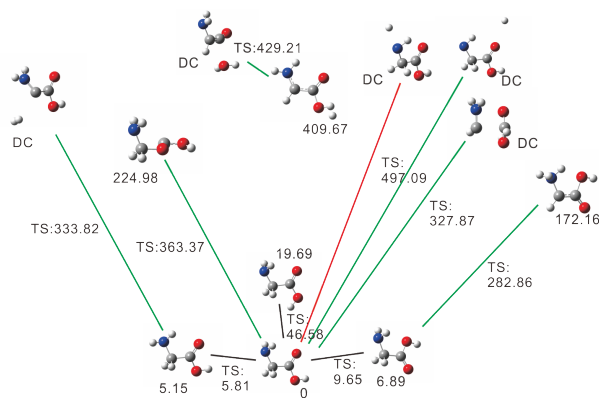


Fig. 2 Calculated isomerization pathways from the most stable conformation of glycine by MP2/aug-cc-pVDZ (in kJ/mol).

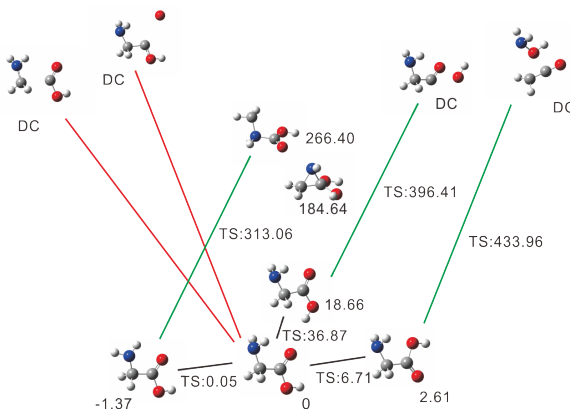


Fig. 3 Calculated isomerization pathways from the most stable conformation of glycine by DFTBA (in kJ/mol).