

IMiC MO 法による溶媒中の反応経路の探索

(大産大・工)○森田正二・酒井章吾

【序】

溶媒中の反応では、溶媒分子が反応の特性を気相中でのそれから大きく変化させることが広く知られている。また溶媒中の反応を非経験的分子軌道法で取り扱う手法は今までに多く提案されて来た。しかし、溶質と多数の溶媒分子を等価に取り扱うことが困難な場合もある。そこで本研究では、以前我々が開発した、数多くの溶媒分子の含んだ系の分子動力学計算を非経験的 MO 法で扱える手法である IMiC(Integrated Multi Ceneter) MO 法¹⁾を反応経路の探索に応用した。

【方法】

IMiC MO 法では分子間の相互作用を求める際、通常の MO 法の様に系全体の分子軌道を求めるのではなく、分子単位に中心を持つ分子軌道を個々に求めることにより系全体の相互作用を得る。この手法では、系を目的分子 (Target Molecule)、隣接分子 (Adjacent Molecules)、及び環境分子 (Environment Molecules) の 3 種に分類し、目的分子の電子状態を、全分子を分子軌道法で取り扱った場合と同等になるように計算をする。手法の詳細については文献¹⁾に記している。

IMiC MO 法は各々の分子の計算にかかる時間を大幅に減らすことができる。また、系全体の計算時間も扱うサイズに対してほぼ線形にしか増加しない。更に、計算機アルゴリズム的に各分子単位の計算は独立して行えるため CPU の数に比例した分散並列処理も可能である。

今回は、以前までに本研究室で開発を行ってきた分子動力学プログラム中の IMiC MO 計算のルーチンを GAMESS に組み込み、GAMESS の分子軌道・分子構造最適化ルーチンを使って溶媒中での化学反応の反応経路の探索を行った。また並列化の効率を上げるために、Dynamic Load Balancing の機能を使い、各ノードが非同期に計算を行う分子を選択するようプログラムを設計した。図 1 には水分子 100 個が含まれる系の相互作用の計算時間がプロセッサの個数によってどのように変化するかをプロットしたものである。計算環境は、共有メモリ型コンピューターである SGI Power Challenge 10000 のプロセッサを 18 個搭載したものの上で行った。並列化効率は 18 プロセ

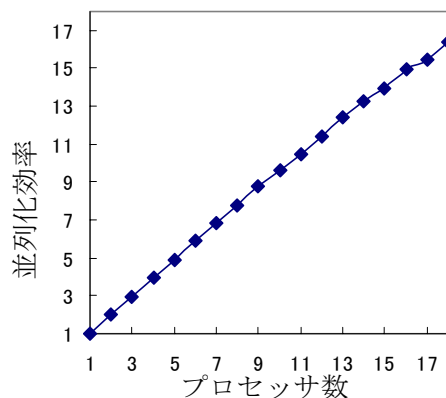


図 1.IMiC MO 法の並列化効率

ッサを使用した場合でも 16.3 倍となっており、IMiC MO 法は多くのプロセッサを使用した場合でも、高い並列化効率を持っていることが分かる。

【結果】

図 2(a)に IMiC MO 法を用いてヒドロニウムイオンと水分子 13 個のクラスターを HF/6-31G** のレベルで構造最適化した結果を示す。また図 2(b)に横軸に IMiC MO 法により得られた原子間距離を、また同様な構造を Full-QM(HF/6-31G**)で最適化した構造の原子間距離を縦軸にプロットしたものである。図 2(b)をから IMiC MO 法では、図 2(a)のような比較的大きなクラスターにおいても、構造最適化により得られた構造は Full-QM と比較して非常に良く一致していることが分かる。

更に本研究では、図 3 に示すような溶媒分子として 100 個の水分子を含んだ系におけるフッ化メチル(FCH₃)とフッ素イオン(F⁻)の SN2 反応の反応経路の解析も行った。解析によって得られた情報や多数の溶媒分子を含んだ系での遷移状態の定義などの詳細は当日報告する。

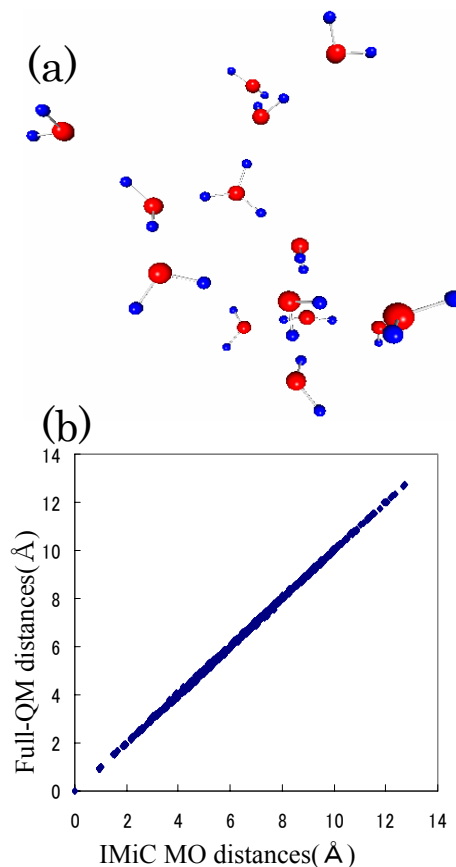


図 2.(H₃O)⁺(H₂O)₁₃ の構造最適化例

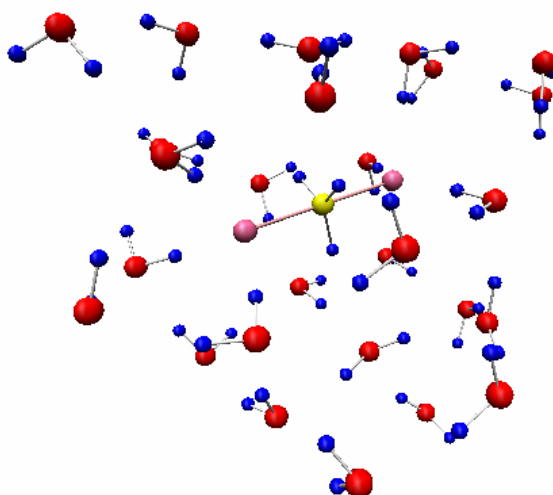


図 3.フッ化メチルの SN 2 反応