

## 複雑な化学反応を記述するための反応曲面の定義法についての一考察

(名工大院工) 志田 典弘

【序】反応経路とそれに基づく概念は、化学反応を簡便に記述する方法としてこれまで広く使われてきた。この方法は、化学反応を“反応系” “遷移状態” “生成系”を通る1本の経路として記述する方法であり、簡便且つ直感的で大変理解もしやすい。ここで反応系、遷移状態、生成系は、通常ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の極小点、鞍部点、もう一つの極小点として定義される。これら3点を結ぶ経路については幾つかの方法が考案されているが、特に気相の孤立系では福井の提案したIRCが一番有名である。IRCでは、その経路はPES上の遷移状態から反応系と生成系への2本の最急勾配の降下経路(Steepest Descent)として定義される。この方法では、活性化エネルギーや反応エンタルピーのような熱力学量に加え、反応途中の分子構造の変化等も議論する事ができる。これはその後のW. Millerの反応経路Hamiltonianの研究により更に発展し、反応経路の枠組みの中で化学反応過程の量子論的ダイナミクスを直接的に取り扱う方法論が示された。Millerの研究は、反応経路の概念に重要な価値を与えたが、同時に幾つかの問題を提起する事となった。それは例えば以下のような問題である；

- (1) 反応経路の定義は物理的・化学的に妥当なもので、量子論的ダイナミクス等の精密な取り扱いに耐え得るものか？
- (2) 本来、量子論的確率過程である化学反応過程を1次元の反応経路で代表して良いものか？
- (3) 複数の遷移状態や分岐する反応経路があった時に、そのダイナミクスはどうなるのか？

反応経路の概念は、本質的には大自由度の空間から化学反応に寄与する重要な部分空間を抜き出し、その中で化学反応を全て記述しようと言う考え方である。IRC等の反応経路は、分子構造に対応した配位空間のエネルギー曲面の地形学の問題として定義される。しかしながら本当のダイナミクスは、運動量も含めた位相空間の中で初めて定義され得る。(1)の問題は、この点に帰着する。また抜き出す部分空間が1次元で良いと言う保証は全くない。これが(2)の問題である。(3)の問題は、このように複雑な部分空間の中で如何にしてダイナミクスを記述するHamiltonianを構築するかと言う問題である。

これらの問題を解決する一つ的手段として、1次元の反応経路を多次元の反応曲面に拡張する研究が行なわれてきた。これは直接的には(2)の問題の解決策だが、抜き出した多次元の部分空間の中に妥当な反応経路が含まれていれば良いので、(1)の問題は1次元の反応経路の時よりも軽減する。また部分空間の中に(3)の遷移状態や分岐する反応経路を全て含めてしまえば、(3)の問題はもはや全くなくなる。実際このような考え方は、水素移動反応等への応用である程度の成功を収めている。しかしながら多次元の反応曲面を定義する方法は、反応経路のように一般的には確立されてはならず、問題に応じて化学的な考察に基づき内部座標や超球座標等を用いて個別的な方法で定義しているのが現状であり、大きな分子の複雑な化学反応では破たんをきたしてしまう。そこで本研究では、このような大きな分子の複雑な化学反応を記述するための反応曲面の定義法について一つの提案を行なう。

【方法】通常の反応経路では、PES 上の極小点や鞍部点を代表点とし、これらを結ぶ経路として反応経路が定義される。ここでは、その考え方を一般化し、PES 上の全ての停留点 (gradient が 0 になる点) を反応曲面の代表点と選ぶ。この代表点には、反応系と生成系の安定構造や複数個の遷移状態以外にも、各種の異性体構造やヘッセ行列の固有値が 2 個以上負になる不安定構造 (高次の遷移状態) も含まれる。そしてこれらの代表点を用い、以下のような数学的な手法で反応曲面を定義する；

今、一つの代表点から別の代表点への変位を表す直交座標系での  $3N$  次元の規格化されたベクトルを  $\Delta X_k$  とする。この変位ベクトルの個数は、異なる代表点の数を  $m$  個とすると、 ${}_m C_2$  となる。線形変換を仮定するならば、これらのベクトルが全てあれば、色々な代表点を全て渡り歩く事が可能となるはずである。これらの変位ベクトルの中で一次独立なベクトルの個数は、高々  $(m-1)$  個であるが、近似的にはその数はもっと少ない。これは異なる変位ベクトルの幾つか或いはその線形結合の幾つかは、ほぼ同じ成分を持っているからである。数学的に一次独立なベクトルの数は、 $\sum_k^m \Delta X_k \Delta X_k^T$  で定義される行列の RANK (0 ではない固有値の数) によって与えられる。この数は、

反応曲面に本質的に必要な自由度の数と見なす事ができる。またこの行列の 0 ではない固有値に対応した固有ベクトルは、一次独立なベクトルそのものに対応する。そこで本研究では、この一次独立なベクトルで張られる空間を反応曲面と定義する。

このような方法で定義される反応曲面は、全ての安定点や (高次の) 遷移状態を渡り歩く事のできる最も単純な曲面の一つである。この反応曲面の有効性は、いろいろな系でのテスト計算から検討してみる必要があるが、後述のようにこれまでの検討では有望な結果が得られている。またこの方法は、これまでの個別的な方法に比べて明らかな利点がある；(1) 数学的に一般的且つ明確に定義されている。(2) 化学反応を記述するために必要な次元数の概念を明確に定義する事ができる。(3) 計算手続きが容易で、制限付き構造最適化等もなく大きな系でも容易に計算が可能である。

【テスト計算】最後にテスト計算の例を示す。図 1 は、マロンアルデヒド分子の分子内水素移動反応の反応曲面である。A が今回の方法で得られた PES、B が従来の方法で  $\rho_1, \rho_2$  を反応座標として選び他の自由度を逐次最適化して得られた PES である。2 つを比較すると、視覚的にも非常に良く似ている事が解る。これら 2 つの反応曲面から反転二準位分裂を計算すると、A では  $0.5\text{cm}^{-1}$ 、B では  $0.4\text{cm}^{-1}$  という非常に近い値が得られた。因に A の計算量は、B の 1/10 以下である。これは良好な結果を与えた例の一つだが、講演ではこれ以外にもアザインドール二量体やメタノール多量体の計算例も含めて報告を行なう。

