

新しい規範に基づく反応曲面法についての理論的研究

(名工大院工¹、名工大工²) 志田 典弘¹、 邵 斌(ショウ ヒン)²

【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。しかしながら、この考え方は必ずしも上手く行かない場合がある。例えば水素移動反応の場合、水素原子が軽い事より量子効果が重要な寄与を持ち、反応経路以外の色々な経路を通る反応の多次元効果やトンネル効果の影響が無視できなくなる。また生体系等で見られる多重水素移動反応の場合、本質的に複数の反応経路が存在する場合もある。これらの問題点を解決する一つの方法として、一次元の反応経路を多次元の反応曲面に拡張し、その中で化学反応を記述する方法が考えられる。しかしながら、反応経路との場合とは異なり、反応曲面の一般的な定義法は現在まで確立していない。

我々は昨年の本討論会で、必要最低限の次元数で数学的にも明確に定義でき、且つ膨大な数値計算量も必要としない新しい規範に基づく反応曲面の定義法を提案し、幾つかのテスト計算の結果を報告した。そこでは、我々の提案する新しい反応曲面上の PES と、旧来経験的に使われてきた内部座標と制限付き構造最適化による PES の形状を対比する事により、方法の妥当性を議論した。今回の報告では、この内容を更に発展させ PES の形状だけではなく、実際の量子ダイナミックスの計算による解析結果を報告する。この計算には、アザイントール¹ 水和物の電子励起状態における二重水素移動反応をプロトタイプの化学反応として選んだ。

【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配位空間上の変位ベクトルを ΔX_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、昨年も報告した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、これら

の固有ベクトルの線形結合で張られる配位空間上の部分空間を反応曲面 (S) と定義する。これは、数学的には $S(q_1, q_2, \dots, q_n) = q_1 \vec{c}_1 + q_2 \vec{c}_2 + \dots + q_n \vec{c}_n$ で表わされる。ここで q_i 、 \vec{c}_i はそれぞれ重ね合わせの係数、一次独立な変位ベクトルである。原理的には、この反応曲面の中には (近似的に) 全ての停留点が含まれる。従ってこの反応曲面では、全ての安定構造・(高次の) 遷移状態・異性体構造を自在に行き来することができ、化学反応を記述する曲面として最適なものになると考えられる。最後の問題は、分子構造に対応した配位空間を表現する際の座標系の選択である。通常 N 原子分子の構造は、3N 個の直交座標を用いて表されるが、ここでは原子間の相対距離で定義される原子対座標を用いた。

【テスト計算】最後にテスト計算の例を示す。図1はアザイントール-1水和物の電子励起状態における二重水素移動反応の PES 上の停留点を表したものである。計算の結果、反応系、遷移状態、生成系に対応した3個の停留点が見つかった。従って一次独立な変位ベクトルの数は2個となり、反応曲面は2次元なる。



図1、アザイントール-1水和物の定常点の構造

図2は、PES を q_1 、 q_2 に対して描いたものである。A が今回開発した反応曲面から得られたポテンシャル曲面で、B が従来使われてきた方法、すなわち q_1 、 q_2 以外の自由度を逐次に最適化して求めた最小エネルギー曲面である。A と B を比較すると、ポテンシャル曲面の形状はかなり異なっていることがわかる。2つの PES は、共に上述の3個の停留点を含む。しかしながら B は、最小エネルギー曲面の規範を用いているため、A に比べ全般的に PES の勾配が緩やかでエネルギー値が低くなっており、ポテンシャルエネルギーだけを見ると B の PES の形状の方が反応には有利なようにも見える。

そこでどちらの反応曲面がより妥当かを検討するために、幾つかのエネルギー領域における量子ダイナミクスの計算を行なった。この計算では、まず A、B 両方の反応曲面、更には2つの水素移動反応の同期性、非同期性等を全て含む高次元 (4次元) の反応曲面を計算のリファレンスとして新たに求め、この反応曲面上で量子波束の時間発展を計算した。そしてこの波束が、A、B どちらの反応曲面上を通過しているかを解析した。その結果、波束が主に通過しているのは A の反応曲面付近である事がわかった。発表では、この詳細について報告する。

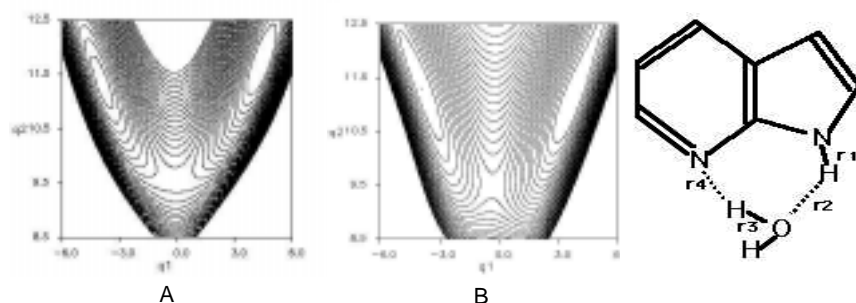


図2、アザイントール-1水和物のポテンシャルエネルギー曲面

$$q_1 = (r_1 - r_2) + (r_3 - r_4)$$

$$q_2 = (r_1 + r_2) + (r_3 + r_4)$$