

3P095 分子動力学計算のための高精度反応ポテンシャル表面の
超球面探索法に基づく全面構築:CH₂O および CH₄O
(東北大院理)○長田有人・前田理・大野公一

【序】分子動力学(MD)計算は、反応確率などの解析に用いられ、動的な効果が重要な反応において不可欠である。MD 計算を行うためには、ポテンシャル面上のエネルギーおよび勾配を繰り返し計算する必要がある。これを毎回量子化学計算で行うには、膨大な計算時間を要するため、長時間のトラジェクトリ計算を十分な回数行うことができない。もし、高精度な量子化学計算のポテンシャルが解析関数で与えられれば、計算負荷は大幅に削減され、信頼できる解析を行うことが可能になると期待される。そのような解析関数は、次に示す二つの条件を満たす必要がある。(1)全ての反応チャンネルを再現できること。(2)安定構造や遷移状態での振動準位を再現できること。

最近、当研究室によって開発された超球面探索(SHS)法[1]によって、任意の安定構造から反応経路を辿ることで、グローバル反応経路地図の自動探索が可能となった。また、SHS 法に基づいたポテンシャル関数最適化(SHS-PF)法[2]を用いることで、安定構造の近傍のポテンシャルを精度よく再現する6次関数を効率よく求めることが可能となり、この方法によるポテンシャル面を振動解析に用いたところ実測を非常によく再現した。したがって、これらの方法を組み合わせることで前述の条件を両方とも満足するポテンシャル関数を構築することが可能であると考えられる。そこで、本研究では、これら二つを組み合わせ、反応経路地図に基づいたグローバルポテンシャルを効率的に構築する方法の開発を行い、図1に示すように9つの異性体を持つCH₂O[3]および、より多数の異性体を持つCH₄Oの系にそれぞれ適用した。

【方法】安定構造の近傍は調和ポテンシャルで近似できるが、遷移状態や解離極限へ向かう方向では、ポテンシャルが調和近似から下方に歪み、非調和下方歪み(ADD)が発生する。SHS法はADDが極大となる方向を、調和ポテンシャルの等エネルギー面上での実際のエネルギーの極小点として検出する方法である。ADDが極大となる方向を追跡することで、反応経路を自動探索することが可能である。また、SHS法のADD検出アルゴリズムを応用することで、非調和性の大きい方向を選択的にサンプリングできる。これらを含むサンプル点を再現するように解析関数を最適化することで、安定構造の近傍において反応解析に重要な非調和性を含むポテンシャル関数を効率的に構築することが可能となった(SHS-PF法)。そこで、次のような手順でグローバルポテンシャル関数の自動生成を試みた。(1)SHS法で任意の安定構造から反応経路ネットワークを辿り、安定構造や遷移状態を求める。(2)SHS-PF法によって、得られた構造の近傍で6次ポテンシャル関数を最適化する。(3)各展開点の6次関

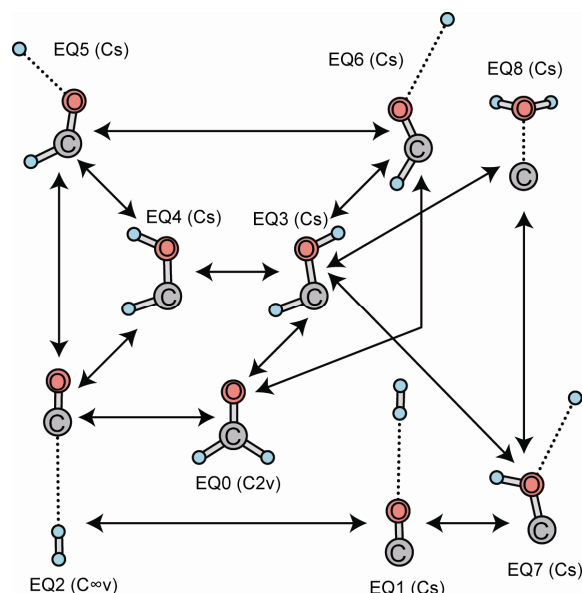


図 1. CH₂O の反応経路地図 (↔は遷移状態を経由する固有反応経路)

数を修正シェパード内挿(MSI)法[4]などの適切な重み関数によって滑らかに繋ぎ合わせる。

【結果】UB3LYP/cc-pVDZ 6D のポテンシャル面でCH₂Oの反応経路地図(図 1)を求め、いくつかの構造(遷移状態、解離極限も含む)の近傍で6次ポテンシャルを構築し、次に示すテスト計算を行った。量子化学計算と本手法のポテンシャルについて、ホルムアルデヒド(EQ0)と *trans*-ヒドロキシカルベン(EQ3)との間を結ぶ遷移状態(TS0)から固有反応経路(IRC)を下った結果を図 2 に示す。展開点がEQ0, EQ3, TS0 のわずか三点であるにもかかわらず、本手法はIRCを1.0 kJ/mol以下の誤差で再現している。また、本手法のポテンシャルで、EQ0を初期構造とし、100 kJ/molのエネルギーを与え、遷移状態を越えない範囲でMD計算を行った。ポテンシャルエネルギーの推移とその経路上でランダムにサンプリングした点上での量子化学計算によるエネルギー値との比較を図 3 に示す。量子化学計算との平均絶対誤差は0.98 kJ/molであった。6次ポテンシャルを構築するために参照する構造がまだ不足しているため、誤差が大きい部分があるが、反応経路地図上の停留点を全て考慮することで誤差は小さくなると考えられる[5]。

【考察】図 1 に示した反応経路地図には、最近の研究[6]によって新たに明らかにされた解離チャンネル(EQ0, EQ6, EQ5, EQ2を結ぶ反応経路)も自動探索されている。また、最近行われたCH₂Oのグローバルポテンシャルの構築例[7]では、停留点をつなぐ領域で非常に多数サンプリングしており、合計80000点もの *ab initio* 計算を行っているが、本手法によるポテンシャル関数は停留点の周囲に1000点程度サンプリングを行うだけで量子化学計算の結果をよく再現している。したがって、本手法によって効率的に構築したポテンシャル関数を用いることで、信頼性が高い反応動力学解析を行うことが可能になると考えられる。

[1] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.

[2] Maeda, S.; Watanabe, Y.; Ohno, K. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144111.

[3] Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 55.

[4] Ischtwan, J.; Collins, M. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8080.

[5] 本討論会(第二回分子科学討論会)、前田、長田、大野、4F03

[6] Townsend, D.; Lahankar, S. A.; Lee, S. K.; Chambreau, S. D.; Suits, A. G.; Zhang, X.; Rheinecker, J.; Harding, L. B.; Bowman, J. M. *Science*, **2004**, *306*, 1158.

[7] Zhang, X.; Zou, S.; Harding, L. B.; Bowman, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8980.

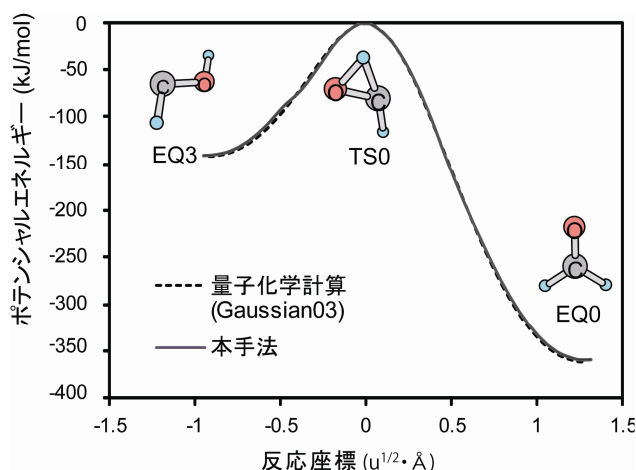


図 2. 量子化学計算と本手法で構築したポテンシャルによるIRC計算の比較

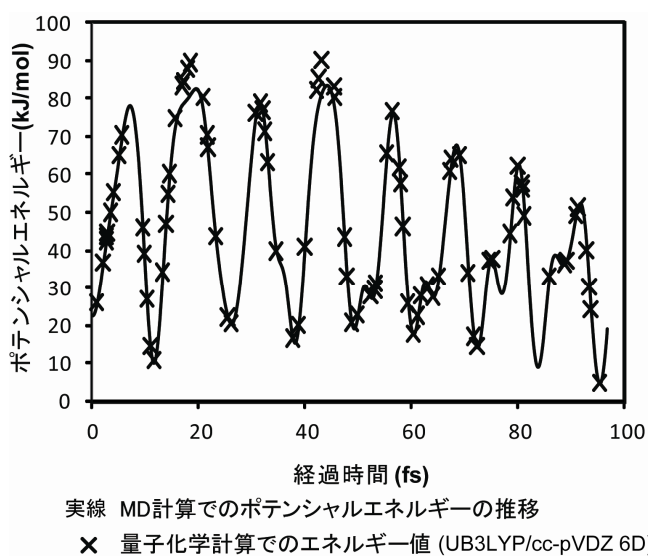


図 3. 本手法で得たポテンシャルによるMD計算と量子化学計算との比較