

## 4E03 超球面探索法を用いた高精度な反応系解析ポテンシャル関数の全面構築

(東北大院理) ○前田理、長田有人、大野公一

【序】化学反応は、ポテンシャルエネルギー表面(PES)上の安定構造および遷移構造を經由する固有反応経路(IRC)のネットワークを探索することによって、定性的に解析または予測することができる。反応速度や分岐比についてより定量的な議論を行うためには、分子動力学計算によって運動量の効果を考慮する必要がある。このとき、統計的に十分に収斂した値を算出するには、長時間のトラジェクトリを数千~数万本も計算しなければならない。特に、高い反応障壁を経るトラジェクトリは障壁を越えるまでに非常に長い時間がかかるため、これを直接量子化学計算で解析することは難しい。また、ポテンシャル計算の精度を半経験法やモデルポテンシャルにまで落としてしまった場合、IRCに基づく定性的な解析よりも信頼性が向上する保証はない。長時間のダイナミクスを高精度な量子化学計算のPES上で解析するためには、そのようなPESを精度良く再現する解析ポテンシャル関数を系ごとに構築する必要がある。このとき、①起こり得る全ての反応チャンネルを含み、②各安定構造および遷移構造の周囲の振動準位を精度よく再現するように解析ポテンシャル関数を構築しなければならない。しかし、PESは振動の自由度 $f$ と同数の変数を持つ多次元関数であり、PES全体をサンプリングして関数構築を行うことは不可能である(例えば、 $f=12$ (6原子系)の場合について、各変数について10点サンプリングするには、 $10^{12}$ 回もの*ab initio*計算が必要になる)。

本研究では、超球面探索(SHS)法[1]を用いて、上記①および②を共に満足するポテンシャル関数構築を、非常に効率よく行うことを可能にした。まず、SHS法による非調和下方歪み(ADD)追跡によって、反応経路を辿って次々と芽づる式に反応チャンネルを自動探索することが可能である[1]。一方、ADDは振動の非調和解析においても非常に重要であり、SHS法で得たADDに着目してサンプリングを行うことによって、非常に少ない回数の*ab initio*計算で、実測の振動数を精度良く再現する局所ポテンシャル関数を構築できる[2]。言い換えると、我々の一連の研究によって、反応解析と振動解析は共にADD探索に帰着できることが明らかになった。従って、ADDに着目することで無駄なく効率的に、反応チャンネルの条件①とローカルな振動準位の条件②を共に満足する反応系解析ポテンシャル関数の構築が行える。

【方法】安定構造の周囲のポテンシャルは調和関数で近似されるが、解離や異性化の反応経路に沿った方向では実際のエネルギー値が調和近似のものよりも低下する。つまり、反応経路はADDが極大となる方向に存在し、ADDをコンピュータに追跡させることによって反応チャンネルを自動探索することができる。ADDの検出には調和近似の等エネルギー面を利用する。ここで、基準座標 $Q_i$ を固有値 $\lambda_i$ の平方根でスケールした座標 $q_i (= \lambda_i^{1/2} Q_i)$ を用いると、調和近似の等エネルギー面は安定構造を中心とする超球面になる。この超球面上における実際の*ab initio*エネルギーの極小点がADD極大点であり、超球面上のエネルギー極小点を球面の半径を拡大しながら追跡することによって反応経路を追跡できる。ADD追跡によって芽づる式に次々と安定構造と遷移構造を探索することができ、図1に示すようなグローバル反応経路地図を描くことが出来る[1]。

SHS法はADD追跡に用いられてきたが、ポテンシャルの高次項を効率的に求める目的にも応用できる。ここで、*ab initio*エネルギー値を参照する方向ベクトル $\mathbf{v}_i$ を用いて、次式で高次項を表す( $\xi$ については後述する)。

$$V(q_1, q_2, \dots) = \sum_i \sum_{j=3}^6 \frac{1}{j!} \gamma_{ij} (\mathbf{v}_i \cdot \xi)^j \quad (1)$$

式(1)の精度は、 $\mathbf{v}_i$ の取り方に大きく依存する。本研究では、基準座標方向 $\mathbf{s}$ 、ADD極大の方向 $\mathbf{t}$ 、および、 $\mathbf{s}$ と $\mathbf{t}$ の中間方向

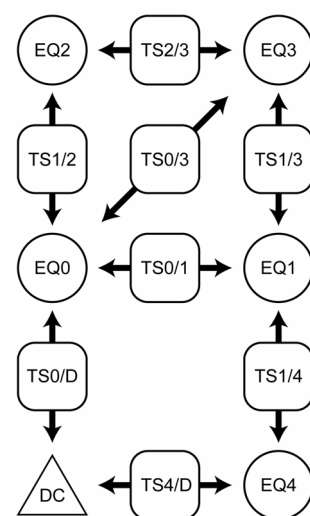


図1、グローバル反応経路地図の模式図。EQ、TS、DCはそれぞれ、安定構造、遷移構造、および、解離構造。

$\mathbf{u}$  を  $\mathbf{v}_i$  として用いた。 $\mathbf{v}_i$  に沿って *ab initio* 計算を行い、それを再現するように  $\gamma_{ij}$  を最適化すれば、全ての ADD を考慮した 6 次関数が得られる。このアルゴリズムを SHS-Polynomial-Fit (SHS-PF) 法と呼ぶ。この 6 次関数を用いた非調和振動解析の結果と実測との誤差を表 1 に示す。様々な系で、基音については  $10 \text{ cm}^{-1}$  以内、倍音結合音でも  $20 \text{ cm}^{-1}$  程度の誤差で実測を再現できた。必要となる量子化学計算の回数は ADD の数に依存し、ADD の数が振動モード数  $f$  の 2 倍程度という我々の経験に基づく約  $8(3f + 4f^2)$  回と推定できる。この経験式は表の全ての系でおおよそ当てはまり、 $Of^6$  よりかはるかに少ない  $Of^2$  の計算量で、振動準位を良く再現する 6 次関数を得ることができる[2]。

**【手順】** まず、ADD 追跡によって系のグローバル反応経路地図を作成する。次に、SHS-PF 法で地図上の安定構造、遷移構造、および、解離構造の周囲の 6 次関数を構築する。振動解析では、得られたポテンシャルを基準座標に沿って積分する必要があるため、基準座標を式(1)の  $\xi$  として用いてきた[2]。一方、本研究では原子間距離  $r_{ij}$  に基づく  $\{1 - \exp[-\alpha(r_{ij} - R_{0ij})]\}$  [3] を式(1)の  $\xi$  として用いた。最後に、得られた 6 次関数同士を修正シェパード内挿法[4]によってつなぎ合わせれば、グローバルな反応系解析ポテンシャル関数が得られる。一方、通常は反応経路地図上の全ての停留点を考慮する必要はなく、与えられた条件で到達可能な領域のものを地図上から選択し、それらについてのみ 6 次関数を構築し、連結すればよい。

**【テスト計算】** 最も単純な例として、 $\text{H}_2\text{O}$  のポテンシャル面(UB3LYP/6-31G\*\*)を構築した。このとき、水分子、反転の遷移構造、 $\text{H}_2 + \text{O}$  への解離の遷移構造、および、 $\text{H} + \text{OH}$  への解離構造の 4 点において SHS-PF 法によって 6 次関数を構築した。図 2 に、(a) OH 結合距離に関するポテンシャル曲線、(b) 反転の IRC に沿ったエネルギープロファイル、(c)  $\text{H}_2 + \text{O}$  への解離の IRC に沿ったエネルギープロファイル、および、(d) 解析ポテンシャル関数上での全エネルギー 420 kJ/mol におけるトラジェクトリに沿ったエネルギープロファイルを示す。エネルギー値は全て水分子に対する相対値である。実線は今回構築したポテンシャル関数のプロファイルで、 $\times$  は UB3LYP/6-31G\*\* 計算による値である。ADD に着目したサンプリングによって、三つの反応プロファイルを非常に正確に再現できた。また、(d) のトラジェクトリ計算結果から、IRC から外れた部分でも十分な精度があることが確認できる。現在、4~6 原子系への応用を進めている。

表 1、SHS-PF 法による 6 次ポテンシャル関数を用いた振動解析結果と実測との絶対平均誤差 /  $\text{cm}^{-1}$  [2]

	基音	倍音 <sup>a</sup>	結合音 <sup>a</sup>
HCHO	5.8	12.6	8.6
HCOOH	5.2	4.6	17.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.5	13.5	13.1
CH <sub>3</sub> OH	5.5	22.7	5.2
CH <sub>3</sub> CHO	5.5	13.4	12.9
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	7.8	<i>b</i>	<i>b</i>
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.2	<i>b</i>	<i>b</i>

<sup>a</sup> 振動数  $4000 \text{ cm}^{-1}$  以下 <sup>b</sup> 実験値なし

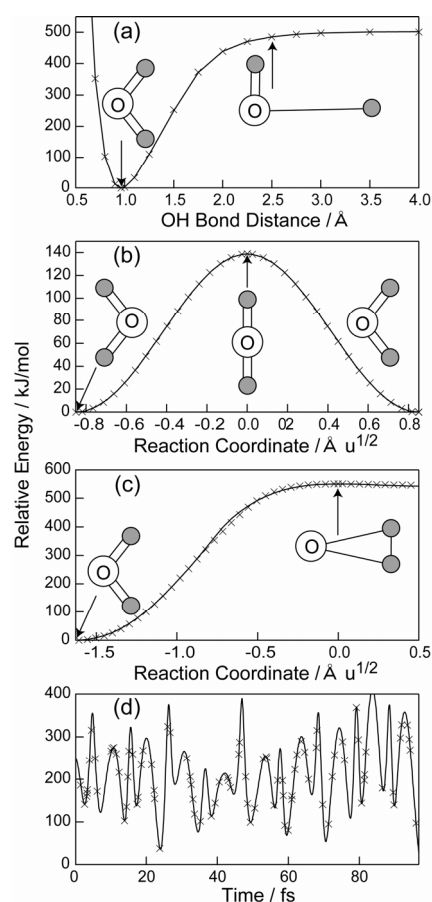


図 2、 $\text{H}_2\text{O}$  の解析ポテンシャル関数の精度評価(量子化学計算レベルは UB3LYP/6-31G\*\*)。(a) OH 結合距離のポテンシャル曲線、(b) 反転の IRC プロファイル、(c)  $\text{H}_2 + \text{O}$  への解離の IRC プロファイル、および、(d) 全エネルギー 420 kJ/mol でのトラジェクトリに沿ったエネルギープロファイル。実線は解析ポテンシャル関数、 $\times$  は量子化学計算による値。各パネル中に示した 4 種類の構造において 6 次関数を展開した。

- [1] K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett. **384**, 277 (2004).; S. Maeda and K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005).; K. Ohno and S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).
- [2] S. Maeda, Y. Watanabe, and K. Ohno, J. Chem. Phys. **128**, 144111 (2008).
- [3] X. Zhang, S. Zou, L. B. Harding, and J. M. Bowman, J. Phys. Chem. A **108**, 8980 (2004).
- [4] M. A. Collins, Theor. Chem. Acc. **108**, 313 (2002).