

1P117 GRRM 法で生成したグローバルポテンシャル表面 を用いた反応動力学解析

(東北大院・理¹, 豊田理研², エモリー大³, 京大福井センター⁴)

○長田 有人¹, 前田 理^{2,3}, 大野 公一², 諸熊 奎治^{3,4}

【序】結合の組み替えや解離反応を精度良く記述できるポテンシャル表面(PES)を用いて、反応断面積などの統計量を得ることができれば、信頼できる反応動力学解析が行えるが、それにはポテンシャルの勾配計算を繰り返さなければならない。これを毎回量子化学計算で行うと、計算時間は膨大となり、長時間のトラジェクトリ計算を十分な回数行うことは困難である。もし、対象としている系および、その解離フラグメントの PES が高精度な量子化学計算と同等な精度を持つ解析関数で与えられていれば、計算負荷は大幅に削減される。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十分な精度で再現できること。

最近われわれが開発した GRRM(Global Reaction Route Mapping)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作成が可能となった。また、GRRM 法が追跡した反応経路に沿ったサンプリングと最小二乗フィッティングにより安定構造(EQ)や遷移構造(TS)の近傍で、振動準位をよく再現する解析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[2]。本研究では、これらの方法に基づいて、反応経路地図全体を再現する解析的なグローバル PES の自動生成法の開発を進めてきた。

一方、得られた PES 上でのトラジェクトリ計算結果と実測の反応断面積や解離生成物のエネルギー分布とを比較するには、遠距離からの粒子間衝突のシミュレーションおよび十分解離した状態での生成物のエネルギー分布解析が必要である。今回、分子(ABC)の PES に加えて、反応系(AB および C)の PES および生成系(A および BC)の PES もそれぞれ作成し、それら($AB + C \rightarrow ABC \rightarrow A + BC$ の PES)を滑らかに繋いで反応動力学解析を行うためのプログラム開発を行った。

【方法】EQ の近傍は調和ポテンシャルで近似できるが、TS 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。超球面探索(SHS)アルゴリズムは、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。ADD が極大となる方向を追跡し、得られた TS から固有反応経路(IRC)を下るという一連の作業を繰り返すことで、反応経路地図を自動作成することができる(GRRM 法)。

一方、最小二乗フィッティングを用いたポテンシャル関数の構築のためのサンプリングに SHS アルゴリズムを利用すると、EQ や TS から反応経路に繋がる重要な方向を優先的にサンプリングすることができ、大幅な効率化が可能である。GRRM 法で得た EQ、TS、解離極限に近い構造から ADD の極大方向を中心に量子化学計算でサンプリングを行い、計算した全ての点のエネルギー値を再現するよう解析関数をフィッテ

イングすることで、効率的にポテンシャル表面を生成できる。

本研究では、GRRM 法で得たグローバルポテンシャル表面を用いた衝突・解離反応のシミュレーションが目的なので、解離を精度良く記述できる必要がある。解離極限付近でのフィッティングの精度を上げるために、解離した構造における *ab initio* エネルギー値を多数サンプリングするのは電子状態計算の収斂性の問題などから得策ではない。そこで予め小さな解離フラグメントのポテンシャル関数のデータベースを用意しておき、解離極限の構造に近づくにつれて全エネルギーがフラグメントのポテンシャル関数値の和に滑らかに切り替わるよう、switch function[3]を用いてそれぞれのポテンシャル関数を繋いだ。本研究で用いた switch function の変数の自動選択アルゴリズムについては当日説明する。

【結果】GRRM 法によるポテンシャルを用いて振動解析を行った結果を表 1 に示す。本手法によって生成されるポテンシャルでは、様々な系で基音は 10 cm^{-1} 以内、倍音、結合音でも 30 cm^{-1} 以内で実測の振動準位を十分な精度で再現できることが分かる。従って、実験との比較において十分な精度であるということが出来る。また、本手法で各平衡点について構築した 6 次ポテンシャル関数を修正シェパード内挿法[4]を用いてつなぎ合わせることによって構築した H_2O のポテンシャル上でトラジェクトリ計算を行い(実線)、途中の構造のエネルギーを真の値(×印)と比較した結果を示す。本手法による 6 次ポテンシャルは、絶対誤差 9.8 kJ/mol で参照エネルギーとした UCCSD(T)のエネルギー値を再現した。サンプリングを行ったのは、SHS 法のアルゴリズムで得た反応経路の方向を中心とした 2000 点程度であるが、トラジェクトリ上様々な構造を初期エネルギー 600 kJ/mol に対して、1%程度の誤差で非常によく真の値を再現できている。現在、実測との比較を念頭に置いた反応動力学解析のために、解離経路に沿ったポテンシャル面の切り替えのプログラム開発を進めている。

表 1. GRRM 法で生成したポテンシャルを用いた振動解析の例。基音、倍音、結合音の計算値と実測値との絶対平均誤差

	基音	倍音 ^a	結合音 ^a
HCHO	5.8	12.6	8.6
HCOOH	5.2	4.6	17.8
C ₂ H ₄	6.5	13.5	13.1
CH ₃ OH	5.5	22.7	5.2
CH ₃ CHO	5.5	13.4	12.9
CH ₃ NH ₂	7.8	<i>b</i>	<i>b</i>
B ₂ H ₆	9.2	<i>b</i>	<i>b</i>
(H ₂ O) ₂	9.4	<i>b</i>	<i>b</i>

^a 振動数 4000 cm^{-1} 以下 ^b 実験値なし

- [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] Zhang, X.; Zou, S.; Harding, L. B.; Bowman, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8980.
 [4] Ischtwan, J.; Collins, M. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8080.

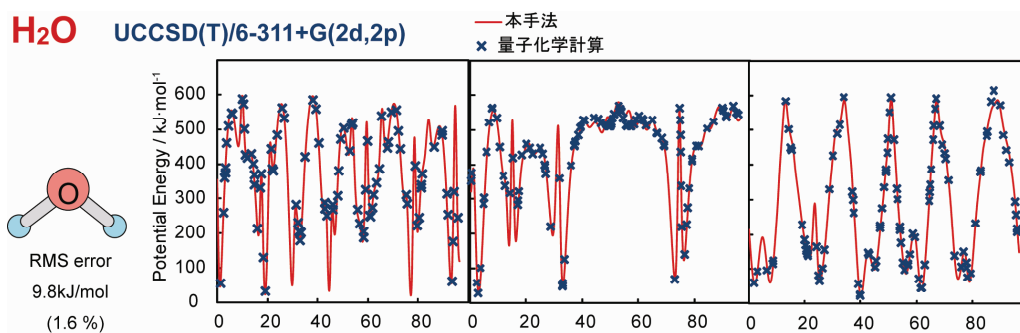


図 1. GRRM 法で生成した H_2O の 6 次ポテンシャル関数上でのトラジェクトリに沿ったポテンシャルエネルギーの推移と真のエネルギー値との比較。