

ポテンシャル曲面における化学反応経路の完全探索

(東北大院理) ○大野公一・前田 理・松本 真

e-mail: ohnok@qpcrkk.chem.tohoku.ac.jp

【序】化学反応の諸問題においてポテンシャル曲面 (PES) が担う役割はきわめて重要である。一定の化学組成からなる系について、どのような異性体が存在し、どのように解離して他の化学種を生成するか、逆にどのような化学種から合成されるか、また、それらがどのような遷移状態 (TS) を通じる反応経路で結ばれているか、化学組成の追加や削除によって反応経路の様相や関係する化学種の種類や構造がどのように変化するかなど、PES は化学的に興味深い問題の宝庫である。しかしながら、PES 上の化学反応経路を完全に明らかにすることは、非常に単純な 3 ~ 4 原子系の場合を除き未だ殆ど行われるに至っていない。化学反応経路の完全探索を阻む最大の問題点は、現状の PES 探索アルゴリズムが、未だ系統的な段階に至らず初期推定や諸条件の選択に依存する投機的水準に留まっていることにある。このような状況では、天賦の直観や空前の幸運に恵まれるか並外れた努力を惜しみなく注ぎ続けられない限り十分な成果を得る保証はない。

今回、我々はこのような状況を打開するために、PES 上の安定平衡点から出発する全ての極限的反応経路 (IRC) の入口を自動的に見つけるアルゴリズムを発見し、さらに各々の IRC を辿って遷移状態 (TS) に至り、そこから次の安定平衡点へと下る IRC を辿ることによって、同一化学組成に対するポテンシャル曲面上の全 IRC を完全探索する効率的かつ自動的アルゴリズムを構築することができたので報告する。

【方法】安定平衡点近傍のポテンシャルは調和的であるが、遠ざかるにつれ完全に調和的な場合と比べて下方に歪み始めるところが IRC への入口となる。このような入口を全部見つければ問題は解決する。1 つ見つけるだけなら通常の最適化法でよいが、全部探索するためには万全の扱いが要求される。そこで安定平衡点を囲む閉曲面を利用する。調和近似を仮定したときの等エネルギー面を用いると調和性からの歪みの検出に都合よい。この方針に基づき、まず、構造最適化法により安定平衡点を定め、この点における基準振動を計算して基準座標 Q_i と固有値 λ_i を求める。各モードを同等に扱い探索アルゴリズムを単純化するために、固有値を用いてスケールした基準座標 $q_i = \lambda_i^{-1/2} Q_i$ を用いると、上述の調和近似の等エネルギー面はどの方向についても平衡点から等距離の超球面となる。よって、実際の PES に対しこの超球面上での極小点を全て求めれば IRC の入口が全部求められる。超球面上での極小点の完全探索は、超球面 3 次スプライン補間法を用いて効率的に行うことができる (本討論会ポスター発表: 前田、松本、大野)。ここまでの探索には、エネルギー値のみでよく、勾配情報を必要としないので計算の負荷を著しく省力化している。

個々の IRC への入口から IRC を辿る沢登りは、Hessian を用いて次の点を予測し、さらにその点での Hessian を用いて沢の中央へ復帰させる方法 (predictor-corrector 法) によって精度よく進めることができる。この操作を進めることで解離チャンネル (DC) または遷移状態 (TS) が見つかる。既に見つけた全ての IRC の入口について同様の操作を進め、出発点となった平衡点に直接連結する全 IRC の探索を終える。次に上の操作で見出された各 TS から鞍点の反対側への沢下りを行い、直接つながる DC または平衡点 (EQ) を求める。新しい EQ では、基準振動計算を含め上述と同様の操作を行い、そこから始まる全 IRC とそれにつながる DC と TS の探索を行う。

以上の操作を、新たな EQ が見つからなくなるまで反復する。この一連の操作により、任意の EQ から出発して同一化学組成をもつ系の全ての EQ と全ての DC を決定するとともに、それらをつなぐ全ての IRC と全ての TS を決定することができる。

【結果・考察】従来の方法では、IRC の入口を見つけて登るアルゴリズムは知られていないが、極小点 (EQ) から TS を探索する手法として eigen value following (EVF)法[1]や gradient extremal following (GEF)法[2]がある。これらの手法による TS 探索との比較を行うために、benchmark として利用されている Cerjan-Miller (CM)ポテンシャル[1]及び Müller-Brown (MB)ポテンシャル[3]に本研究の手法を適用した結果をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。

図 1 の CM ポテンシャルは、(0,0)に極小点があり、ここから(±1,0)にある TS を目指す。+で示した経路 1 は、本研究の手法によるものであり、(0,0)から(±1,0)にある 2 つの TS への入口を正しく発見し、まっすぐに沢登りを進めてそれぞれの TS に到達している。これに対して、経路 2 は単純に球面上の極小を辿る Abashkin と Russo の球面最適化法[4]によるものであるため IRC の入口を見つけることはできず、一番曲率の緩いところから探索し遠回りして TS にたどり着いている。経路 3 と経路 4 は Hessian を利用して EVF 法で探索したものであり[5]、歩幅の違いにより途中の経路が異なっているが、いずれも一番緩い曲率のところから登りはじめて、かなり遠回りして TS に達している。図 2 の MB ポテンシャルには、3 つの極小点 M1, M2, M3 と 2 つの鞍点 T1, T2 がある。これらを結ぶ IRC は、この場合は TS が既知であるから最急降下法で容易に定めることができるので、別途求めた結果を点線で示してある。実線で示した曲線群は Sun と Reudenberg の GEF 法によるものであり[2]、各極小点から出発する全ての基準座標の方向を探索しており、M2 から T1 へはほぼ IRC に沿っているものの、IRC とは大きくかけ離れた経路や見当はずれの経路を彷徨っている。+で示した経路は、本研究の手法に基づきスケールした基準座標による超球面上の極小点を辿るアルゴリズムによって得た結果である。各極小点からそれぞれの TS に向かう入口を正しく見出し、寄り道せず迷子にもならずスムーズに各 TS に辿り着いている。なお、図 2 では真の IRC から少しずれているが、このずれの改善は単純な問題であり、前述の predictor-corrector 法を適用すれば真の IRC に沿うことができる。

次に、本研究の手法を実際の PES に適用する計算を H_2O 、 HCHO 及び HCOOH 分子について行った。その詳細はポスター発表（前田、松本、大野）において報告する。

【結論】スケールした基準座標による超球面上の極小点を辿るアルゴリズムの発見により、IRC の入口を全て見つけ、効率的かつ自動的に全ての IRC・TS・DC を探索するとともに、可能な異性体を全て決定できる見通しが得られた。今後、IRC の完全探索を広範に実践できる大規模計算システムを構築し「化学反応シミュレータ」の建設を目指す計画を進めることが望まれる。

【文献】[1] C. J. Cerjan and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 75, 2800 (1981).

[2] J.-Q. Sun and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 98, 9707 (1993).

[3] K. Müller and L. D. Brown, *Theor. Chim. Acta* 53, 75 (1979).

[4] Y. Abashkin and N. Russo, *J. Chem. Phys.* 100, 4477 (1994).

[5] A. Banerjee, N. Adams, J. Simons, and R. Shepard, *J. Phys. Chem.* 89, 52 (1985).

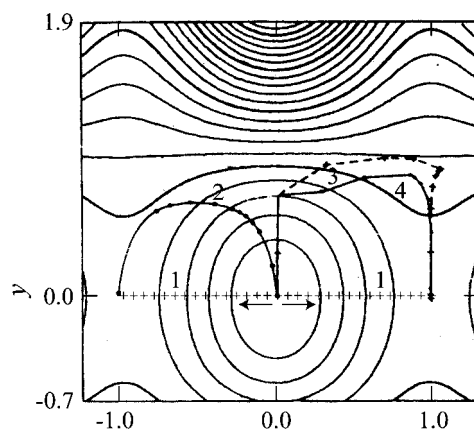


図 1 Cerjan-Miller ポテンシャル

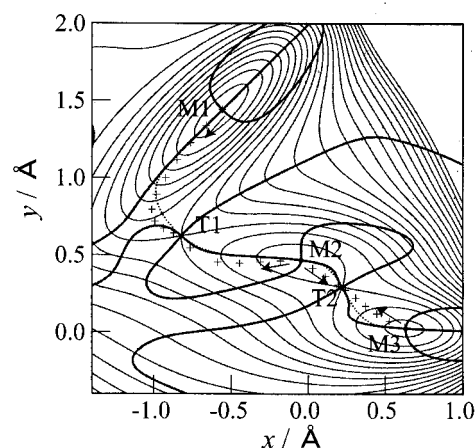


図 2 Müller-Brown ポテンシャル