

超楕円面上でのスプライン補間を用いる
極限的反応経路の完全探索：HCHO 及び HCOOH
(東北大院理)○前田 理、松本 真、大野 公一

【序】 ポテンシャルエネルギー曲面(PES)上に存在する全ての安定平衡点(EQ)、鞍点(TS)、及びこれらを結ぶ極限的反応経路(IRC)を探索するのは非常に難しい。1つのEQは、PESの勾配を用いてエネルギーを下げていくことにより容易に見つけることができる。しかし、TSは単純にエネルギーを上げていくだけでは見つけ出すことはできず、その構造が容易に推定できなければ見出すことは難しい。さらにIRCは、これまでの方法ではTSから出発して最急降下経路を下っていかねば探索することができないため、TSが見つかったことが前提となる。PES上の全てのEQ、TS及びIRCを探索するとなると、このように初期推定に頼った方法ではほぼ不可能であり、自動的に探索できるアルゴリズムが要求される。PES上に存在する全てのEQ及びTSを発見できる方法として、SunとReudenbergによるgradient extremal following (GEF)法[1]が挙げられる。しかしGEF法は、PESの3次微分を必要とするため計算の負荷が極めて重く、4原子系までにしか適用されていない[2]。さらに、GEF法はIRCを追跡するアルゴリズムではないため、発見したTSから下って見なければIRCを求めることができない。従って、TSを経ないで解離する経路を見出すことはできない、という欠点を持っている。

我々は、任意のEQから出発する全てのIRCの糸口を見出すアルゴリズムを発見した。全てのEQ及びTSはIRCによってつながっており、あるEQから出発する全てのIRCの糸口を見出し、さらにこれらを追跡できれば、PES上に存在する全てのEQ及びTSを自動的に見つけ出すことができる。我々の方法はGEF法よりも効率的であると同時に、TSを経ないで解離する経路も探索できる。今回、本手法のテスト計算をHCHO分子を対象として行った結果、及び、本手法をHCOOH分子に適用した結果について報告する。

【方法】 EQ近傍において、PESはほぼ調和的であると考えられる。EQから遠ざかるにつれてPESは非調和性による歪みを生じ、TSや解離につながるIRCが出現する。このときエネルギーが下がる方向に歪み始める部分がIRCの糸口となる。この歪みは、EQを囲む超楕円面を用いることにより検出できる。調和近似において定義されるEQを中心とする仮想的な等エネルギー面は超楕円面となる。この超楕円面上でのエネルギー極小点が非調和性による下方への歪みが極大になる点であり、IRCの糸口になる。このとき、ある1つの糸口は勾配を用いた最適化法を用いれば容易に見つけ出すことができる。しかし、あるEQから出発するIRCは1つとは限らず、IRCの完全探索を目的とした場合、最適化法では都合が悪い。我々は、超楕円面上におけるエネルギー極小点の完全探索を効率的に行うために、超球面3次スプライン補間法(本討論会ポスター発表：松本、前田、大野)を開発した。これを用いることにより、IRCの糸口を見落とす可能性は非常に少なくなった。

IRCの糸口を見出したら、引き続いてIRCを追跡しなければならない。このとき、IRC上の点において計算したHessianを用いて次の点を予測し、踏み出した先において計算したHessianを用いてIRC上に戻るという操作を繰り返せば、IRCを精度良く追跡することができる。発見したIRCの糸口を、全て追跡して行くことにより、出発したEQにIRCを介してつながっている全てのTS及び解離のチャンネルを見つけ出すことができる。さらに、行き着いたTSを反対側に下っていくことで別のEQに到達することができる。

この一連の操作を、新たに見つかったEQでも行い、そこから始まるIRCを探索する。この反復により、ある化学組成のPES上においてIRCを完全探索できる。

【結果】 図1にHCHO分子の平衡構造において、IRCの糸口探索を行った結果を示す。また、

TS を経由する IRC については TS の形を同時に示す。矢印の方向は、IRC の糸口において各原子がどの方向に動くかを示している。また矢印の長さは、原子の動きの大きさを反映している。また表 1 に、それぞれの IRC がどのような基準振動モードのカップリングによって構成されているかを示す。表 1 において、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 及び Q_6 はそれぞれ、CH 対称伸縮、CO 伸縮、HCH 偏角、面外偏角、CH 逆対称伸縮及び CH_2 ひねり振動である。IRC1 の主成分は Q_2 であり、CO 結合が伸びる動きである。これは HCHO が 1 重項酸素原子と CH_2 に解離する経路に相当する。IRC2 は Q_1 と Q_5 がほぼ 1:1 でカップリングしており、 HCO と水素ラジカルに解離する経路であることが分かった。IRC3 と IRC4 は TS を経由する経路である。IRC3 は CO 軸を横切って回り込んでいこうとする H 原子の動きが大きく、H 原子同士の距離が接近していくのに対して、IRC4 では、片方の H 原子が CO 軸に垂直な方向に回り込んでいっている。それぞれの経路を追跡した結果、IRC3 は TS1 を経て H_2 と CO に解離する経路であることが分かった。また、IRC4 は TS2 を経て *trans*- HCOH に異性化する経路であることが分かった。

【結論】本研究で開発した方法によって、 HCHO 分子の平衡構造から発生している IRC を発見し、追跡することができた。1996 年に Bondensgard と Jensen が GEF 法を HCHO 分子に適用した結果[2]と比較することで、TS を経由する IRC については、我々の方法で完全探索を行えていることが確認できた。GEF 法は TS1 と TS2 を発見しているが、EQ からこれらに行き着くのに非常に遠回りをしてしまっている。そのため、何度も 3 次微分を計算しなければならず非効率であると言える。我々の方法は、IRC をたどるため、2 次微分までの情報で非常に素早く TS にたどり着けている。また、TS を経由しない解離の経路は GEF 法では取り扱うことができないが、そのような経路である IRC1 及び IRC2 も我々は追跡することができている。従って、実際の分子において我々の方法を用いれば、IRC の完全探索を効率的に行えると考えられる。

[1] J.-Q. Sun and K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. **98**, 9707 (1994).

[2] K. Bondensgard and F. Jensen, J. Chem. Phys. **104**, 8025 (1996).

表 1、各 IRC を構成する基準振動モードのカップリング係数

IRC	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6
1	0.008	0.920	-0.391	0.000	0.000	0.000
2	-0.696	0.002	0.098	0.000	0.709	0.055
3	0.176	0.281	0.375	0.000	0.181	0.847
4	0.231	0.418	-0.432	0.000	-0.210	0.736

* 基準振動モードは、 Q_1 (CH 対称伸縮)、 Q_2 (CO 伸縮)、 Q_3 (HCH 偏角)、 Q_4 (面外偏角)、 Q_5 (CH 逆対称伸縮)、 Q_6 (CH_2 ひねり)。

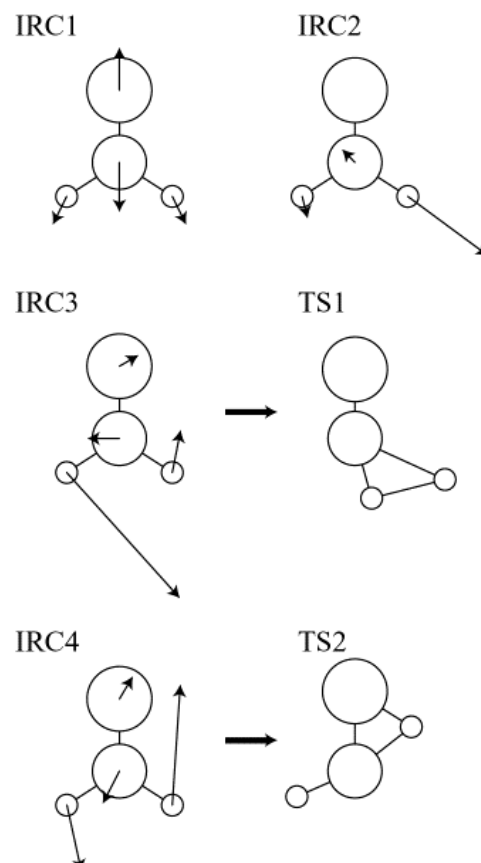


図 1、 HCHO 分子の平衡構造から出発する IRC の糸口付近における原子の動き。TS を経由する IRC については、その TS の構造も示す。