

## 4P103 特定の反応物と生成物とを結ぶ遷移状態の効率的探索法の開発： 超球面探索法の応用

(東北大院理) ○大野公一, 前田理

**【序】** 化学反応の議論において遷移状態(TS)の探索は重要であり、その構造が分かることによって遷移状態理論による速度定数の見積もりが可能となる。しかし TS はポテンシャル面(PES)上の一次の鞍点で定義され、ある方向では極大、他の方向には極小という微妙な条件を満たす点であるため、探索は非常に難しい。これまでに様々な手法が開発され、その中でも信頼性及び効率の高いものが生き残り現在でも使用されている。しかし利用されている手法であっても、確実に信頼できるものはなく、改良または開発が続けられている。

TS の探索方法は“一点法”と“二点法”の二種類に大別できる。ここで言う一点法とは、PES 上の任意の点、もしくは任意の安定平衡点(EQ)から出発して、局所的な情報を用いて TS を探索する手法である。一方、反応物と生成物があらかじめ分かっている場合には、それらの情報を積極的に利用したほうが効率がよい。特定の反応物と生成物とを結ぶ TS を探索する手法をここでは二点法と呼ぶ。

最近我々は、任意の EQ から出発する一点法として超球面探索(SHS)法を開発した[1]。SHS 法では、任意の EQ を中心とする超球面上の極小点を追跡し、その周りの TS を見つけ出すことができる。我々は、PES 上の全ての EQ、TS 及びそれらの間のコネクションを明らかにする目的で SHS 法を開発し、HCHO [1]、HCNO [2]及び HCOOH [3]の PES に適用した。このとき、EQ の周囲において TS へと向かう反応路の兆候を見逃さないために PES の補間アルゴリズム[4]を用いており、この部分に大きな計算負荷がかかる。一方、反応物と生成物が共に既知である場合に、その間の TS だけを見つける目的においては、任意の EQ 周りの全ての TS を探索する必要はない。そこで SHS 法の一つの展開として、二点法への拡張を行った。

**【超球面探索(SHS)法】** EQ の周囲の PES は調和近似することが可能であるが、TS へ向かう方向では必ず調和関数から下方へ歪むと考えられる。SHS 法ではこの歪みを、調和近似の等エネルギー面上でのエネルギー極小点として検出し追跡することで反応路を探索する。まず、EQ において基準振動解析を行い基準座標  $Q_i$  及び固有値  $\lambda_i$  を求めておく。このとき固有値でスケールした基準座標  $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$  を用いると、調和近似の等エネルギー面は超球面となり、アルゴリズムは EQ を中心とする超球面上でのエネルギー極小点を見つける問題に帰着する。半径の異なる超球面上の極小点をつないだ経路を SHS 経路と呼び、これを追跡することにより EQ から TS へと PES を上ることができる。

**【SHS 法の二点法への応用】** 反応物(R)を中心とする超球面上において、生成物(P)は必ず極小点になる。従って、P は必ず SHS 経路上に存在する。序で述べたように、TS へと向かう反応路の兆候を探索する部分に大きな計算負荷がかかるが、P から出発して超球面の半径を小さくしながら極小点、即ち SHS 経路を辿ることにより、反応路の兆候を探索する努力は全く必要なくなる。結局、超球面上の構造最適化を数回行うだけで TS 近傍に到達できるため、Gonzalez と Schlegel の手法[5]により TS から EQ へと極限的反応経路(IRC)を下ると同程度の負荷で TS を探し出すことができる。

**【結果と考察】** 図 1 に、本手法を Müller-Brown のモデルポテンシャル[6]に適用した例を示す。図 1 には二つの EQ(M1 及び M2)とその間の TS(T1)が存在する。TS から下ることにより求めた IRC を点線で示した。図 1(a)は、M2 を反応物(R)、M1 を生成物(P)として T1 を探索した結果であり、そのとき辿った SHS 経路の軌跡を●で示してある。調和近似の等エネルギー面は

スケールしない空間では楕円面であり、M2 における基準振動解析を用いて決まる調和近似の等エネルギー面を破線で示してある。図 1(b)は(a)とは逆に、M1 を R、M2 を P として T1 を探索した結果であり、そのとき辿った SHS 経路の軌跡を●で示してある。また、M1 における基準振動解析を用いて決まる調和近似の等エネルギー面を破線で示してある。図 1(a)及び(b)はそれぞれ、楕円の径を小さくしながら楕円上の極小点を辿ったものであり、IRC から大きく外れることなくスムーズに T1 に到達できている。従って、近似的な反応路を辿ることができるという SHS 法の特徴を損なうことなく、二点法への拡張が行えたと言える。

実際の *ab initio* 計算の PES への適用例として、ホルムアルデヒド分子の異性化反応を HF/3-21G レベルの計算で扱った結果を示す。図 2 に、HCHO を R、trans-HCOH を P としてその間の TS を探索した結果を示す。図 2(a)は本手法によって予想された構造、即ち SHS 経路上の点であり、図 2(b)は TS の構造である。図 2 から分かるように、TS とほぼ同じ形を本手法によって予想できている。このとき、各超球面上において SHS 経路を最適化するのに 3~4 回の勾配計算を要し、これを 7 回繰り返し合計 27 回の勾配計算を行った。また SHS 経路上の点から TS への最適化は 4 ステップで収束し、このとき基準振動解析 1 回と 3 回の勾配計算を要した。R における基準振動解析を含めると、基準振動解析 2 回と勾配計算 30 回により TS を得ることができた。

最近よく用いられている二点法として Nudged Elastic Band (NEB)法があるが、NEB 法は HCN→CNH の異性化反応の TS を見つけるのに 1300 回もの勾配計算を要している[7]。また、NEB 法のような経路最適化法では経路の初期推定が必要となるが、本手法ではそのような作為が一切必要ない。従って本手法は、信頼性及び効率が高く、かつ、非常に扱いやすい手法であると言える。当日はさらに大きな系への適用例を含めて信頼性及び効率について議論する。

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

[2] 廣瀬剛史、前田理、大野公一、第 20 回化学反応討論会 1P5 (2004).

[3] 前田理、大野公一、第 8 回理論化学討論会 2D3b (2004).

[4] S. Maeda and K. Ohno, Chem. Phys. Lett. **381**, 177 (2003).

[5] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, J. Chem. Phys. **90**, 2154 (1989).

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

[7] D. R. Alfonso and K. D. Jordan, J. Comput. Chem. **24**, 990 (2002).

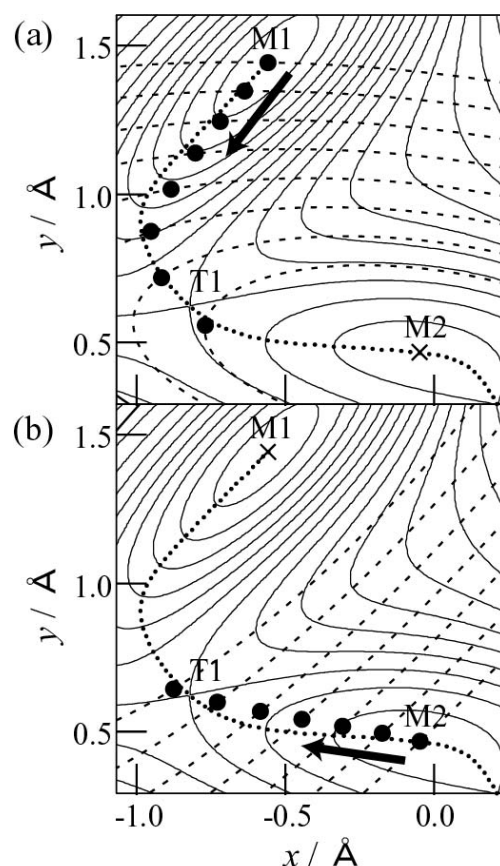


図 1、超球面探索法の Müller-Brown ポテンシャルへの適用

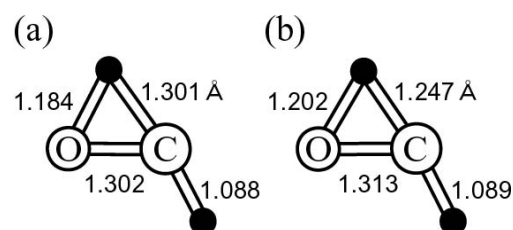


図 2、反応物 (HCHO) と生成物 (trans-HCOH) の間の TS の探索。SHS 経路上に予想された構造(a)と TS の構造(b)。(a、b の対称性は共に Cs)