

超球面探索法による反応経路の探索： 高速アルゴリズム逐次最適化消去法の開発と応用

(東北大院理) 前田 理・大野公一

【序】ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の解析は、化学反応の定性的又は定量的な理解を得る上で欠かせない。しかし、 N 原子系の PES は $3N-6$ 次元の広大な空間を持ち、量子化学計算で PES 全体を解析することは多原子系においては不可能である。PES において特に重要なものは安定平衡点(EQ)であり、これらは PES 上において極小点として存在している。また、EQ 同士は極限的反應経路(IRC)で結ばれており、それらの頂上には遷移構造(TS)が存在している。EQ 同士の IRC 及び対応する TS によるコネクションを全て明らかにすることによって PES 全体を概観でき、反応経路図全貌(Global Reaction Route Map: GRRM)を得ることができる。GRRM から、ある元素組成において安定に存在し得る異性体、それらの間の異性化反応経路、または、フラグメント同士の衝突によって PES 上で起こり得る反応過程、などの確認と予測を行うことができる。

EQ と TS は PES 上の極小点と一次の鞍点に相当し、これらを探索する問題はこれらの数学的条件の探索に帰着する。しかし数学的条件の探索を徹底しようとした場合、PES 全体について一点一点の条件をしらみつぶしに調べ上げなければならず、これは不可能である。極の条件を EQ と TS の間の領域にも拡張し、その条件を追跡することによって既知の EQ や TS から未知の EQ や TS へと向かう手法がいくつか提案されているが[1,2]、そのような条件を連ねた経路は量子化学計算の PES 上において非常に複雑に入り組んでおり、発散したり高エネルギー領域を彷徨したりしてしまうことが知られている[3]。結局、EQ 同士の IRC 及び TS によるコネクションを系統的かつ効率的に調べることのできる手法は存在せず、化学的な直感によってそれらの構造を予想し、その付近の PES を調べるという手法が用いられてきた。

我々は最近、PES 上の非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortions: ADD)に注目することによって、EQ とそれらの間の反応経路によるコネクションを系統的かつ効率的に調べ上げる手法(Scaled Hypersphere Search Method: SHS 法)を開発した[4,5]。PES 上において EQ は量子化学的な安定化によって生じており、その安定化の影響は PES の広範囲に及んでいる。ある EQ の周囲において、近接する他の EQ を生じている安定化効果は ADD として検出でき、それを追跡していけば未知の EQ を発見できる、というのが本手法の考え方である。この仮説に基づけば、各 EQ 周りでの ADD の検出を徹底することによって全ての EQ を探索できる。また、ADD を追跡することで得られる軌跡(SHS 経路)は、多くの場合、TS の非常に近傍を通過していることが分かっており[4-6]、SHS 経路の頂上から構造最適化を行うことによって対応する TS を得ることができる。本手法は数学的な極の条件を追跡するのではなく、新たな EQ へと導く量子化学的な兆候を ADD として検出し追跡する PES 探索法である。

本手法が実際の PES 上で十分に機能するためには、ADD の検出を徹底しなければならない。今回、その技術の詳細と本手法によって自動的に GRRM を得るためのアルゴリズム、及び、いくつかの応用例について報告する。

【多次元空間における非調和下方歪みの検出方法】ADD が極大となる方向は、調和ポテンシャルの等エネルギー面上でのエネルギー極小点として検出できる。ここで、出発点の EQ において得た基準座標 Q_i を対応する固有値 λ_i でスケールした scaled normal coordinate $q_i (= \lambda_i^{1/2} Q_i)$ を用いると、調和ポテンシャルの等エネルギー面は超球面となり、ADD が極大となる方向の探索は EQ を中心とする超球面上でのエネルギー極小化問題に帰着する。

しかし、ADD が特定の方向に二つ以上存在する場合にはそれらは互いに重なり合い、弱い安定化の影響で生じた ADD はより強い安定化の影響で生じた大きな ADD に隠されてしまい、超球面上において明確な極小点にはならない。多くの場合、このような小さな ADD も検出しなければ GRRM を得ることはできない。そこで我々は、分光学におけるスペクトルの deconvolution の要領で、大きな ADD に埋もれた小さな ADD を分離し、検出するアルゴリズムを開発した。分光学では、ガウス関数やローレンツ関数を近似関数として用いてピークを

分離するが、今回、ADDの近似関数としてコサイン関数を用いた。半径 R の超球面上における点 s のエネルギーは、 s に沿った三次のテーラー展開によって次式のようにかける。

$$E(\mathbf{s}) = \varepsilon + \frac{1}{6} F |\mathbf{s}|^3 = \varepsilon + \frac{1}{6} FR^3 \quad (1)$$

ここで、 ε は対応する調和ポテンシャルのエネルギー値、 F は展開の三次微係数である。このとき、同じ超球面上における任意の点 \mathbf{u} のエネルギーは、結合項を無視すると、次式のようになる。

$$E(\mathbf{u}) = \varepsilon + \frac{1}{6} F |\mathbf{u} \cdot \mathbf{t}|^3 = \varepsilon + \frac{1}{6} FR^3 \cos^3 \theta \quad (2)$$

ここで \mathbf{t} は s の単位ベクトル ($\mathbf{t} = \mathbf{s}/R$)、 θ は s と \mathbf{u} のなす角度 ($\cos \theta = \mathbf{s} \cdot \mathbf{u}/R^2$) である。また、scaled normal coordinate を用いた場合には ε は θ に依存しない。(2)式から、超球面上の点 s に極大を持つ ADD の近似関数 $G(\mathbf{s})$ は、

$$G(\mathbf{s}) = A \cos^3 \theta \quad (3)$$

のように、 s (超球面上のエネルギー極小点)において展開した $\cos^3 \theta$ で近似できることが分かる。ここで、 A は対応する調和近似のエネルギー ε と真のエネルギー値 $E(\mathbf{s})$ との差 ($A = \varepsilon - E(\mathbf{s})$) である。超球面上で明確なエネルギー極小点として検出できた n 個の ADD を \cos^3 関数でフィットし、それらを消去した超球面上のエネルギー関数 $E'(\mathbf{u}) (= E(\mathbf{u}) + \sum_{i=1}^n G_i(\mathbf{s}_i))$ においては、弱い相互作用で生じた小さな ADD もエネルギー極小点として検出することができる。

【逐次最適化消去法】 ADD の検出を徹底する一つの方法は、超球面上の全ての点について上で述べた条件を調べてみることであるが、量子化学計算による PES 上でこれを実行するのはほぼ不可能である。そこで我々は、有限のサンプリング点の情報から超球面上のエネルギー関数を構築するための非常に高精度な補間法を開発し[7]、この問題を解くことに利用した[4]。しかし、この補間法で ADD の検出を徹底するために必要とされるサンプリング点の数は、五原子系ですら数十万点に及んでしまう。従って、補間法では多原子系への適用は不可能であることが分かった。

そこで、多原子系への適用も容易に可能である新たな手法、逐次最適化消去(Iterative Optimization-Elimination: IOE)法を開発を行った。IOE 法は、上で述べた弱い相互作用で生じた小さな ADD の検出方法に基づいており、超球面上での構造最適化によって得られた ADD を次々に消去していく手法である。通常、超球面上のある点からスタートした構造最適化は、必ず毎回同じ ADD を検出する。しかしここで、得られた ADD を \cos^3 関数でフィットして消去してしまえば、次の構造最適化は別の ADD を検出する。全ての ADD が検出・消去され、超球面上における全ての点のエネルギーが調和近似のエネルギー ε を超えるまで最適化と消去を繰り返すことによって、超球面上に現れている全ての ADD を検出することができる。IOE 法を用いた場合、超球面上に存在する ADD の数と同程度の回数の構造最適化計算で全ての ADD の検出が完了するため、補間法に比べて非常に高速である。IOE 法の開発により、通常のパソコンでも五原子系[8]、六原子系[9]、及び、七原子系[5]の GRRM を得ることが可能となった。これらの適用結果から、各 EQ 周りの ADD の数は系のモード数に線形依存することが分かっており、IOE の開発により SHS 法の適用限界を大幅に改善することができた。

【文献】

- [1] Bondensgård, K.; Jensen, F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8025.
- [2] Quapp, W.; Hirsch, M.; Imig, O.; Heidrich, D. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1087.
- [3] Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1514.
- [4] Ohno, K.; Maeda, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 277.
- [5] Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5472.
- [6] Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 95.
- [7] Maeda, S.; Ohno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 177.
- [8] 大野公一、前田理、本討論会、1D14.
- [9] Yang, X.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* published in web.