

ポテンシャルの非調和下方歪み (ADD)

大野 公一

反応経路を系統的に探索する方法として 2004 年に誕生した SHS 法[1]、のちに、ADDF 法[2,3]ともよばれるようになった方法は、どのようにして誕生したのか、論文・総説や学会・研究会では、簡単な記述や解説で済まされるが、ここでは、それを掘り下げ、ADD 概念に至る背景と ADD の本質について少し詳しく述べてみる。

1. ポテンシャル曲面の停留点での展開項

原子核と電子の集団の化学的振る舞いは、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の数学的特徴で記述される。PES はポテンシャルエネルギーが原子核の位置でどのように変わるかを示す多変数の関数である。PES 上の極小点は、化学構造の平衡点を示し、平衡構造 (EQ) とよばれる。また、PES 上の一次鞍点は、化学構造が変化する経路の途中でエネルギーが最大になる位置を示し、遷移構造 (TS) とよばれる。EQ や TS は停留点であり、一次微分が任意の方向について 0 である。二次微分 (Hessian) 行列の固有値は、EQ ではすべて正、TS では反応経路の方向のみ負で他の方向は正である。

PES は、任意の位置で微分可能とみなせるので、Taylor 展開を行うと、次のように表される。

$$f(x_1, \dots, x_d) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_d=0}^{\infty} \frac{(x_1 - a_1)^{n_1} \dots (x_d - a_d)^{n_d}}{n_1! \dots n_d!} \left(\frac{\partial^{n_1 + \dots + n_d} f}{\partial x_1^{n_1} \dots \partial x_d^{n_d}} \right) (a_1, \dots, a_d). \quad (1)$$

PES を EQ や TS などの停留点で展開すると、右辺には、展開点での関数値を表す 0 次の項に続き、各次数の項があるが、一次の項は停留点では一次微分が全部 0 なので消えてしまい、二次以降の項だけが残る。そのうち二次の項を調和項、三次以上を非調和項という。調和項は、適当な一次変換により Hessian 行列が対角形になるようにすること (2 次形式の標準化) ができ、新しい座標 Q_i と Hessian 行列の固有値 λ_i を用いて次のように表される。

$$\text{(調和項)} = \sum (1/2)\lambda_i Q_i^2 \quad (2)$$

EQ での調和項は、固有値 λ_i が全部正で下に凸の放物線の形をした調和ポテンシャルの和になっている。これは、平衡点からのずれの自乗に比例した復元力 (Hooke の法則) によって振動運動する調和振動子の集団を表しており、分子がその平衡構造を中心に振動運動する基準振動 (分子振動) に相当する。したがって、 λ_i は分子振動の固有値に相当し、その値が大きいほど振動数の高い硬いバネの振動、小さいほど振動数の低いやわらかいバネの振動であり、高振動数のものは結合の伸縮振動に、低振動数のものは結合が切れずに分子が変形する変角振動や内部回転・環の変形に相当する。各振動運動における原子核の動きは、Hessian 行列の対角化で得られる固有ベクトルで与えられ、分子振動の問題では基準座標として求められる。

TS での調和項は、反応経路方向の固有振動の固有値が負で、他の方向の振動固有値はすべて正であり、反応経路に沿う方向は上に凸の放物線の形をしているため、TS はポテンシャル曲面上の峠 (一次鞍点) に相当する。

調和項だけでは放物線の形にしたがって変化するため、EQ と TS をつなぐ反応経路を表すことはできない。したがって、反応経路の記述には、非調和項が重要であることがわかる。

2. ポテンシャル曲面の微分の振る舞いと反応経路

ポテンシャルの停留点から反応経路に沿って移動することを考えてみよう。

TS では、負の振動固有値を与える固有ベクトルの方向が TS からスタートする反応経路の方向であり、正逆2方向とも、TS では傾斜が0であるが、下に凸なので少しずれるとエネルギーが下がりだす。傾斜が最大となる方向、すなわち、最大傾斜線に沿うように進行することで、TS を起点とする固有反応座標 (IRC) が求められる。IRC に沿う経路の先は平衡構造 (EQ) もしくは解離チャンネル (DC) に到達する。DC では、全体の構造がいくつかの部分に解離し、解離生成物 (フラグメント) が互いに離れるにしたがってエネルギー値がほとんど変化しなくなり、無限に離れたところでエネルギーは一定値に達する。TS から最大傾斜線に沿って EQ または DC に至る経路を追跡することは、単純なアルゴリズムで実現できる。

これに対し、EQ ではどうであろうか。EQ は極小点なので、そこからどの方向にずれても、エネルギーは高くなる。TS からとは違い、どの方向に登坂すれば反応経路なのか、簡単にはわからない。TS から最大傾斜線に沿って下降することで EQ に到達するのだから、EQ から逆に最大傾斜線に沿って TS 方向に戻ることができそうに思えるが、それはできない。EQ の周囲に存在する無数の点から最大傾斜線に沿って EQ に到達し得るため、EQ に流れ込む最大傾斜線は無数に存在し、TS へとつながる経路は無数の最大傾斜線の集団に紛れ込んでしまう。しかも、TS の場合はそこを通過する反応経路は1本だけであるが、EQ から登坂して TS に達する反応経路は多数存在する可能性があることも、問題をはるかに難しくしている。

平衡構造 EQ からその周囲にある TS へとつながる反応経路を見つけるにはどうしたらよいか。そのヒントを探ってみよう。到達目標である TS は、反応経路の進行方向を除き、その周囲よりエネルギーが低いから、EQ の周囲でエネルギーが低い方向をたどればよいかもかもしれない。その方向の見つけ方としては、次の4つが考えられる。(1) EQ から等距離 (一定半径の球面上) で最もエネルギーが低い方向、(2) EQ から等距離 (一定半径の球面上) で最もエネルギー勾配が小さい方向、(3) EQ での2次微分が最も小さい方向、(4) EQ で最も低振動数の基準振動の基準座標の方向。これらは、EQ の近傍では同等で、結局、一番振動数の低い振動モードの方向になる。最低振動数のモードは、内部回転や環の変形などのソフトモードであるため、その方向に沿って追跡しても、化学結合の組み換えや切断とは関係のない TS が1つだけ見つかる結果に終わる可能性が高い。

最低振動数のモードだけでなく、すべての振動モードの基準振動 (固有ベクトル) の方向に沿って追跡すると、反応経路を見つける可能性が高まると期待される。確かに、最低振動数の基準振動の方向に限定するよりは、反応経路を見つける可能性は増えるはずではあるが、すべての基準振動に沿う方向を試しても、基準振動の方向の中間に存在する無数の方向は調べられないので、反応経路を見落としてしまう確率が高い。このことは、実際の反応経路の多くが基準振動の方向とは違っていることから明らかである。

実際の反応経路には、どのような特徴があるのか、さらに詳しく分析してみよう。PES 上の EQ から結合の組み換えが起こるケースでは、TS を経由して別な EQ に至る。このとき、PES は、平衡点 EQ では下に凸であるが、TS 付近では、反応経路に沿って上に凸になる。EQ から直接 DC へと結合が切れてしまうケースでも、PES は、下に凸から上に凸へと変化する。つまり、反応経路に沿って進むにつれ、2次微分の値が徐々に減少し、2次微分の符号が正から負へと変化する。2次微分の符号が正から負に変わる変曲点が注目されるが、変極点は反応経路とは関係ないところにも存在し、EQ からかなり離れたところに出現するので、それを見つけたのは簡単でないと予想される。反応経路の端緒は、できるだけ出発点の EQ に近いところで見つけることが望まれる。そのためには、実際の反応経路が EQ 付近で必ず示す特徴を抽出する必要がある。2次微分の変化に注目すれ

ば、EQ から少しずれた点での 2 次微分は、EQ での 2 次微分よりも、値が小さくなるはずである。けれども、2 次微分の大きさは方向によっても異なるため、EQ 付近での 2 次微分の変化を反応経路の端緒として見つけ出すのは、簡単ではなさそうである。反応経路の特徴は、2 次微分の値が平衡点での値より減少することなので、減少の程度が大きい方向をみつければよいのだが、振動モードによって 2 次微分の大きさが異なるので、2 次微分値の変化の取り扱いが面倒なことになっている。問題を複雑にしているのは、EQ を中心とする PES の曲率が、基準振動の種類によって異なることである。そこで、基準振動の種類による違いを、なくして、合理的な取り扱いができるようにしてみよう。基準座標 Q_i を振動固有値の平方根でスケールしたものととして次式で定義される Scaled Normal Coordinate q_i を用いると、基準振動モード間の違いは解消する。

$$q_i = (\lambda_i)^{1/2} Q_i \quad (3)$$

この Scaled Normal Coordinate q_i を用いると、(2) の調和項は、次のようになる。

$$(\text{調和項}) = \sum (1/2) \lambda_i Q_i^2 = \sum (1/2) q_i^2 \quad (4)$$

この変換によって、各モードの 2 次微分の大きさは同じになり、空間が等方的になる。したがって、Scaled Normal Coordinate q_i を用いた座標系では、2 次微分の減少の程度が大きくなる方向の探索は、EQ を中心とする超球面上で、中心から外側を向う方向（動径方向）の 2 次微分値の極小を求めることに帰着する。

3. ポテンシャルの非調和下方歪みと SHS 法

Scaled Normal Coordinate で導入される超球面(Scaled Hypersphere Surface)上で、動径方向の 2 次微分値の極小を求めることは、その超球面上でのポテンシャルエネルギー値の極小を求めると同等である。動径方向の 2 次微分値が小さくなると、その方向のポテンシャル曲線が、EQ を中心とする方物線の形から下の方に押し下げられた形に変形する。必然的に、超球面上でのポテンシャルエネルギー値は、2 次微分の減少のない場合（完全に調和的な場合は超球面上のエネルギー値は方向によらず同じ値）よりも低くなる。これが、ポテンシャルの非調和下方歪み(Anharmonic Downward Distortion, ADD)である。

スケールした超球面上でのエネルギー値の極小が、反応経路の方向を指し示す。このことに着目すると、EQ の周囲に反応経路が複数あっても、それぞれを、スケールした超球面上でのエネルギー値の極小として求めることができ、超球面で囲い込んでいるので捕まえ損ねる心配がない。

EQ を中心とする小さな半径の Scaled Hypersphere Surface 上でのエネルギーの極小値をすべて見つけ出し、さらに半径を少し大きくした超球面上に中心から射影した点を起点として次の極小点を探すことを、繰り返すことで、EQ の周囲にある反応経路を追跡する。この方法を、Scaled Hypersphere Search (SHS) 法という [1]。SHS 法は、EQ から ADD が極大となる方向をたどって、エネルギーが高くなる方向へと PES を登坂することで、EQ の周囲の反応経路を見つけ出し追跡する方法であり、後に ADD Following (ADDF) ともよばれるようになった [2,3]。なお、1 つの EQ の周囲に多数の反応経路があると、EQ の近くで複数の ADD が重なってしまうため、ADD の大きい方向の判定に工夫が必要になることがある。この問題は、超球面上での実際のエネルギー値の極小点付近の形の特徴をうまく考慮して、分光学的に複雑なスペクトル中の重なったスペクトル線を分離する（デコンボリューションする）のと似た取り扱いを行うことで解決し、かなり込み入った状況でも ADD の大きな方向を追跡することができる [4]。

SHS (ADDF) 法で ADD を追跡していくと、エネルギー値が次第に上昇し、(a) ほぼ一定になる場合と、(b) どこかで下降に転じる場合がある。(a) は解離チャンネル(DC)に達したためで、原子核間の距離を調べることで（通常の化学結合の距離より遠距離の原子集団に分かれて解離したことを確認

することで)、DCであることが確認できる。(b)は、エネルギーの上昇から下降に転じる場所の近傍に TS の存在が予想され、TS 付近で構造最適化を行うことで (TS の位置を正確に決める最適化法を利用することで)、TS の位置を調べることができる。TS の位置が決まったら、そこから最大傾斜線に沿う探索を行うことで、その TS につながる EQ や DC への IRC を定めることができる。

SHS 法では、1つの EQ の周囲にある反応経路を調べ、EQ-DC、EQ-TS-DC、EQ-TS-EQ のパターンのどれかに該当する反応経路が通常いくつか求められる。TS を超えた先の EQ としては、元の EQ と一致する場合もあるが、多くの場合、別の EQ が求められる。新しく見つけられた EQ に対し、SHS 法を適用することで、さらに新たな反応経路が調べられる。この操作を繰り返すことで、EQ-TS-EQ-TS-EQ という反応経路のネットワークを次々と芋づる式に調べることができ、最終的に SHS 法未適用な EQ がなくなるまで続けることで、グローバルな反応経路網の探索 (Global Reaction Route Mapping, GRRM) が実現される[1,4,5,6,7]。

4. ADD の本質

PES は、極小点 (EQ) や平坦な場所 (DC) が微分可能 (解析的) な連続的の曲面としてつながっている。下に凸な場所と平坦な場所とが連続的になめらかにつながりためには、必ず下に凸から上に凸へ変わる変曲点を経なければならない。また、2つの EQ が存在する場合、下に凸な2つの場所が連続的になめらかにつながりためには、必ず下に凸から上に凸へと変わる変曲点を2度経由しなければならない。このため、EQ の周囲には、他の EQ や DC へとつながりために下に凸の2次微分値が減少し非調和下方歪み (ADD) が生じる。ADD は、EQ の周囲に存在する DC や他の EQ の影響を受けて生じ、EQ を中心とするポテンシャルのへこみに非等方性・異方性が生じる。

PES の連続性は、荷電粒子間の静電相互作用が、原子核の大きさと比べて、遠くまでゆるやかに減衰しながらひろがることに由来している。このため、原子核の位置が変化するとき、エネルギーは連続的に徐々に変わり、不連続な変化が起こることはない。したがって、ある原子核配置におけるエネルギー値は、その近くの原子核配置のエネルギーと少なからず関係している。こうした原子核の配置とエネルギーの関係に、他の原子核配置の影響が及ぶことが、ADD 出現の原因となっている。周囲に存在する DC や EQ の影響が及んで、それらが存在する方向のポテンシャルが引き下げられることが、ADD の本質である。

ADD は、PES 上の EQ や TS を調べる目的に対し考えられたものではあるが、至るところ連続的でなめらかな多変数関数で定義される表面上の停留点を探索する問題にも応用できる。つまり、基準座標という明確な化学的意味がなくても、二次微分(Hessian)行列の固有値とその固有ベクトルを用いて、同様に考えれば、任意の問題の極小点・鞍点の探索に ADD は応用できる。ちなみに、SHS 法の最初の論文において、化学系へ適用する前のテスト段階で、極小点と鞍点をもつモデルポテンシャルに適用し、極小点と鞍点の探索が ADD の追跡で行えることが確認されており[1]、ADD の普遍的性質が例証されている。

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

[2] S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A 111, 4527 (2007).

[3] S. Maeda, K. Ohno, K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput. 5, 2734 (2009).

[4] S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109, 5742 (2005).

[5] K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A 110, 8933 (2006).

[6] K. Ohno, S. Maeda, Physica Scripta 78, 058122 (2008).

[7] K. Ohno, Chem. Record 16, 2198-2218 (2016).