

## ADD 原理と SHS 法: その汎用性・一般性

(豊田理研) 大野公一

【序】ポテンシャル曲面の非調和下方歪み (ADD) に着目して超曲面上の安定点(EQ)からその周囲の鞍点(TS)を自動探索する超球面探索法を発表してから6年余りが経過した[1]。本講演では、これまでの進展の経緯を振り返り、汎用性と一般性について述べる。

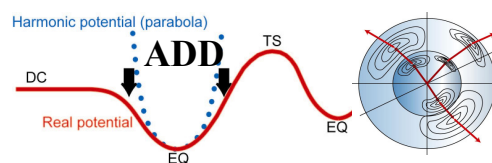


図1 ADD原理とSHS法

### 【SHS法の基本特性の検討と一般化】

SHS法は、多変数の超曲面上のADDという数学的特徴を利用してEQからTSを自動的に探し当てる方法であり、このアルゴリズムは、化学反応系に限らず適用できる可能性がある。また、なぜ化学反応系でSHS法がうまく機能するのか、また、その機能は何に支配されているかを明らかにすることは重要である。そこで、SHS法的前提条件を整理し、SHS法の基本特性の検討を行った。

対象となる超曲面はつぎの条件を満たす必要がある。

(対象) 全点で連続かつ微分可能な1価の多変数関数

(適用条件) 極小点のHessianの固有値が全部正

この特性があれば、任意の極小点(EQ)でHessianを対角化し、その固有値と固有ベクトルを求め、固有値でスケールした固有ベクトルを用いて超球面探索(SHS)アルゴリズムを作動させることができる(分子振動の基準座標ではなくHessianの固有ベクトルを使うので、これは反応系以外にも適用可能なSHS法の一般化である)。鞍点(TS)がみつければ、その前後の最小経路を既存の方法で決定し、鞍点の先にある極小点や平坦な場所(解離端に相当)に到達する。新たな極小点の周囲について、同様にSHS法で調べ、上の操作を繰り返すことで、芋づる式にEQとTSを調べ上げ、最小のEQとしてGlobal Minimumの自動探索が完了する。

SHS法がこのように機能するためには、対象とする超曲面において、EQとそれに隣接するEQの間に「相関」が存在しなければならない。もしも、2つEQが独立に窪んでいて、一方と他方の間に何の相関もなければADD原理は通用しない。この「相関」を調べるために、2つの窪み関数を距離 $R$ だけ離して重ね合わせてつくった曲面にSHS法を適用し、間に存在するTSがみつけれられるためには2つの窪みの間にどのような関係が必要であるかを調べた。その結果については講演で述べる。

### 【汎用性の検討】

一般化したSHS法によって、化学反応系以外への適用が可能になったが、化学の問題でも、分子骨格構造を凍結して分子集団の構造探索を行うことへの応用も可能になる。

化学反応系へ応用するときの汎用性については、SHS法を用いて化学反応経路の芋づる式全面探索を行うGRRM法とその汎用プログラムGRRMによって拡大し、励起状態や巨大系への応用も可能になってきた。その一方で、GRRMプログラムの出力を、整理したり、可視化したりする作業が、手作業では、膨大で処理困難になりつつある。そこで、GRRM出力を自動解析し、WEBページにまで自動的に仕上げて容易に閲覧できるようにするソフトウェアとして、GRRM-GDSPシステムの開発を進めている。具体例については講演で述べる。

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