

非調和下方歪追跡経路の分岐について

¹北大院総合化学, ²北大院理, ³化学反応創成拠点 (WPI-ICReDD)

○海老澤修一¹, 堤拓朗¹, 武次徹也^{2,3}

【序】 非調和下方歪追跡 (ADDF) 法^[1]は, 平衡構造 (EQ) に於ける調和ポテンシャルと実際のポテンシャルの差 (ADD) が調和ポテンシャル等値面上で極大となる点 (ADD 極大点) を追跡する[†] ことで遷移状態構造 (TS) を見出す反応経路探索手法である。ADDF 法は様々な系に適用され実用性を立証してきたが, TS が見落とされる場合^[2]がある。本発表では ADD 停留点から成る曲線 (ADD 停留曲線) の分岐が ADDF 法による TS の見落としの一因であることを報告する。

【結果】 図 1 はモデルポテンシャル上の ADD 停留曲線である。原点 (EQ) を中心とする白い同心円は調和近似をした時のポテンシャルの等高線であり, 赤線で示した ADD 極大曲線は調和ポテンシャルの等高線上でポテンシャルエネルギーが極小である点を繋いだ曲線である。図 1(左) では 3 つの TS は EQ と ADD 極大曲線により連続的に繋がれているが, 1 つの TS は EQ と繋がれていない。黒い四角で示した点はサドルノード分岐点であり, この点で突如 ADD 極大曲線が生じる。図 1(右) でも 3 つの TS は EQ と ADD 極大曲線によって連続的に繋がれているが, 1 つの TS は EQ と ADD 極大曲線によって直接繋がれてはいない。図中の黒い四角はピッチフォーク分岐点で, この点で 1 本の ADD 極小曲線は 2 本の ADD 極小曲線と 1 本の ADD 極大曲線に分岐する。ADD 極大曲線は ADDF 法に於ける実際の探索経路とは必ずしも一致しないが, ADDF 法の TS の見落としと密接に関係している。当日の発表では ADD 停留曲線 の分岐と ADDF 法の TS の見落としの関係について詳細に説明し, H₂O の場合においてピッチフォーク分岐が TS の見落としの原因になっている例を報告する。

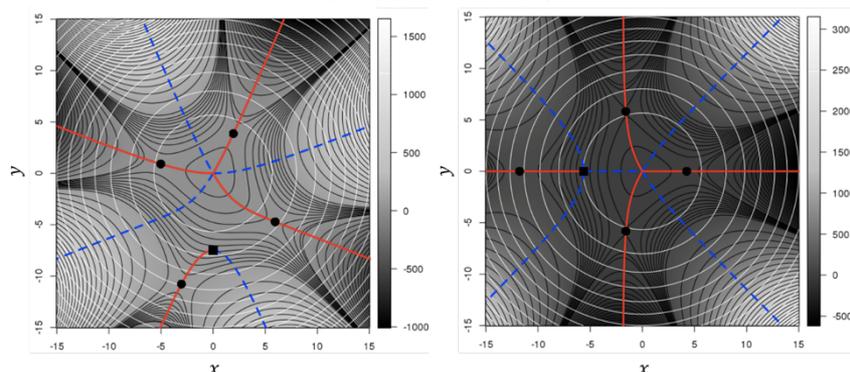


図 1 2次元モデルポテンシャル上の ADD 停留曲線 原点は EQ。黒い曲線, 白い同心円はそれぞれポテンシャルと調和ポテンシャルの等高線。黒丸は TS であり, 赤い実線と青い破線はそれぞれ ADD 極大曲線と ADD 極小曲線。左: サドルノード分岐点(黒い四角)で ADD 極大曲線と極小曲線が対となって現れる。右: ピッチフォーク分岐点(黒い四角)で 1 本の ADD 極小曲線が 1 本の極大曲線と 2 本の極小曲線に分岐する。

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

[2] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5724 (2005).

[†] 実際には IOE 法により ADD 極大点ではない点も追跡される。^[2]