

1E17 高次ポテンシャル関数に基づく非調和振動解析：超球面探索法による非調和項の効率的評価

(東北大院理) 渡辺 暢、前田 理、大野 公一

【序】振動スペクトルの理論解析には、調和近似が一般的に用いられ、密度汎関数法に基づく調和解析で得られる振動数に経験的なスケール因子をかけることによって、 20cm^{-1} 程度の誤差で実測の振動数を再現できることが知られている。更に高い精度が必要な場合には、非調和振動解析を行う必要があり、VPT (Vibrational Perturbation Theory) 法[1]や VSCF (Vibrational Self Consistent Field) 法[2]などが用いられる。このとき、変分原理に基づく VSCF 法はモード間の相関を十分に取り入れることによって厳密解に近づけることができ、さらに、非調和性を考慮した波動関数を得ることができ、振動スペクトルの振動数と強度の両方を精度よく求めることが可能である。VSCF 計算ではポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を広大な範囲にわたって数値積分する必要があるため、PES を何らかの解析関数で表すことが望まれる。このとき、4 次のテーラー展開に基づく QFF (Quartic Force Field) 法が最も一般的に用いられるが、C-H や O-H の伸縮モードにおいて精度が不十分であることが知られている。これらの振動モードの非調和性を十分に考慮するためには、より高次の展開を行う必要があるが、例えば 6 次関数の全ての非調和項を得るには膨大な計算を行う必要があるため、効率的な高次ポテンシャル構築法が必要である。

一方、当研究室ではこれまで化学反応経路を追跡するための手法として、超球面探索法[3,4]を開発してきた。本手法は、非調和下方歪みを化学反応の兆候として追跡するものであり、非調和性を非常に効率的に検出できるため、そのアルゴリズムを高次ポテンシャルの構築に応用できると考えられる。本研究では、超球面探索法で検出された非調和性が極大となる方向においてのみエネルギー計算を行い、そのエネルギーを再現するように 6 次関数を最適化した。この 6 次関数を用いた非調和振動解析を行い、振動数と強度を実測と比較した。

【手法】超球面探索法は、「任意の平衡構造から反応が進む方向においては、PES が調和近似から下方に歪む」という化学反応の一般的経験則に基づいて、その非調和下方歪み (ADD) を非常に効率的に検出して化学反応経路を追跡する手法である。平衡点を原点とした基準座標を振動の固有値でスケールすると、調和近似の等エネルギー面は超球面となるため、ADD の極大は実際のエネルギーがこの超球面上で極小になる方向に存在する。この極小は当研究室が開発した逐次最適化法を用いて高速に検出することができる。

本研究では、PES の非調和項を、(1)式のように平衡点を展開点とするテーラー展開で表す。

$$V(q_1, q_2, \dots) = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k f_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{24} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l g_{ijkl} q_i q_j q_k q_l + \dots \quad (1)$$

(1)式は任意のベクトル \mathbf{u}_α を用いて、(2)式のように変形することができる。

$$V(q_1, q_2, \dots) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta=3}^6 \frac{1}{\beta!} \gamma_{\alpha\beta} |\mathbf{u}_{\alpha}|^{\beta} \quad (2)$$

本研究では \mathbf{u}_{α} の単位ベクトルとして、超球面探索法で検出された ADD が極大となる方向、基準振動モードの方向、および、それらの間の方向を用いた。各 \mathbf{u}_{α} 上の正負方向にそれぞれ 3 つの点を取り、その点におけるエネルギー値を再現するように、係数 $\gamma_{\alpha\beta}$ を最小二乗法で決定した後、(1)式に変換する。平衡点周りの主要な ADD の数は振動モードの数 f に線形依存することが経験的にわかっており、 $2f$ 個の基準座標の方向と nf 個の ADD の方向との間の方向 の数は nf^2 個あるので、本手法で必要とする計算点の数は f^2 に比例する。一般的な 4 次や 6 次の展開の計算量は f^4 および f^6 に比例するので、本手法は非常に効率的な手法といえる。

本手法で求めた 6 次のポテンシャルを用いて、VSCF 法に基づいた非調和振動解析を行い、得られた固有値と波動関数から、それぞれ、赤外スペクトルの振動数、強度を算出し、スケール因子を用いた調和解析や実測の赤外スペクトルと比較した。

	調和解析	本研究	実測[5]
ν_1	2773 (-10)	2795 (+13)	2782
ν_2	1744 (-2)	1740 (+6)	1746
ν_3	1470 (-30)	1501 (+1)	1500
ν_4	1154 (-13)	1158 (-9)	1167
ν_5	2826 (-17)	2854 (+11)	2843
ν_6	1214 (-35)	1240 (-9)	1249
MAD	17.6	8.17	

表 1. HCHO 分子の基準振動における振動数 (cm^{-1}) の計算値、実測値の比較。カッコ内は実測との誤差で、MAD はその平均値。調和解析の振動数は、B3LYP/6-311++G(2df,2p) の振動数にスケール因子 0.96 を乗じて得た。本研究の一点エネルギー計算は G3 法[6]で求めた。

	調和解析	本研究	実測[5]	S
ν_1	72.3 (+1.9)	71.3 (+0.9)	70.4	0.913
ν_2	116 (+46)	102 (+32)	69.8	0.971
ν_3	10.8 (-1.2)	12.9 (+0.9)	12.0	0.984
ν_4	5.42 (-2.11)	6.15 (-1.42)	7.53	0.991
ν_5	120 (+36)	83.7 (-0.7)	84.5	0.830
ν_6	10.8 (+1.5)	10.6 (+1.3)	9.30	0.989
MAD	14.8	6.2		

表 2. HCHO 分子の基準振動における強度 (km/mol) の計算値と実測値の比較。S は、調和波動関数と本手法で求めた波動関数との重なり積分の絶対値。

ドに比べて、調和近似の波動関数の記述が著しく悪いためであることが重なり積分の値から見てとれる。様々な分子に対して一般的に応用できる振動数計算プログラムを開発し、5~8 原子程度からなる分子に応用した。

【参考文献】 [1] D.A. Clabo, W.D. Allen, R.B. Remington, Y. Yamaguchi, H.F. Schaefer III, Chem. Phys. Phys. 123 (1988) 187. [2] J.M. Bowman, J. Chem. Phys. 68 (1978) 608. [3] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 277. [4] S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 5742. [5] T. Nakanaga, S. Kondo, S. Saeki, J. Chem. Phys. 76 (1982) 3864. [6] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7764.

【結果】表 1 に本手法により構築した 6 次のポテンシャルを用いた非調和振動解析で得られた HCHO 分子の基準振動数を、表 2 にそれらの強度をそれぞれ示す。カッコ内は実測との誤差であり、MAD はその平均値である。表 2 には本手法で得られた波動関数と調和近似の波動関数との重なり積分も示されている。ポテンシャルエネルギー値は G3 法 [6] で求めた。また、調和解析では

B3LYP/6-311++G (2df,2p) で求めた振動数をスケール因子 0.96 で補正した。本手法は実測を 8cm^{-1} 程度の誤差で再現しており、調和近似で過小評価されていた変角振動数 ν_3 , ν_6 が特に改善されている。また、強度については、 ν_5 が大きく改善されているが、これは、他のモードに比べて、調和近似の波動関数の記述が著しく悪いためであることが重なり積分の値から見てとれる。