

【序】近年、 $H = E$  を解く精度が向上し、様々な問題に応用されているが、反応系ポテンシャルのように、超空間内の情報を非常に大量に必要とする場合には、計算アルゴリズムの抜本的改善がキーポイントとなる。我々は、ポテンシャルの非調和下方歪み(ADD)が化学反応の進行方向を指し示す「羅針盤」の働きをすることを見出し、量子化学計算に基づいて化学反応経路を自動探索する超球面探索法(SHS 法)を開発した[1]。また、SHS 法を利用して、平衡点近傍の非調和ポテンシャルを 6 次の項まで効率的に構築する SHS-PF6 法を開発し、非調和性を考慮した分子振動の基本振動、倍音、結合音、および Fermi 共鳴の効果などの計算に応用してきた[2]。今回は、SHS-PF6 法の概要と、分子力場が電子共役効果の影響を複雑に受けることで有名なベンゼンの平面分子振動に適用した結果について報告する。

【SHS-PF6 法】SHS 法では、調和関数の等エネルギー面上において調和エネルギー値と実際の *ab initio* エネルギー値を比較することにより ADD を検出する。このとき、基準座標  $Q$  を固有値  $\lambda_i$  でスケールした座標  $\mathbf{q} = (\lambda_1^{1/2}Q_1, \lambda_2^{1/2}Q_2, \dots, \lambda_f^{1/2}Q_f)$  を用いると、調和関数の等エネルギー面は超球面となる。この超球面上での *ab initio* エネルギー値の極小点が ADD の極大点に相当し、従って、半径一定の制限付きエネルギー極小化により ADD を発見できる。

SHS 法は ADD の追跡に用いられてきたが、ポテンシャルの高次項を効率的に求める目的にも応用できる。ここで、*ab initio* エネルギー値を参照する方向ベクトル  $\mathbf{v}_i$  を用いて、次式で高次項を表す。

$$V(q_1, q_2, \dots) = \sum_i \sum_{j=3}^6 \frac{1}{j!} \gamma_{ij} (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{q})^j \quad (1)$$

式(1)の精度は、 $\mathbf{v}_i$  の取り方に大きく依存する。本研究では、基準座標方向  $\mathbf{s}$ 、ADD 極大の方向  $\mathbf{t}$ 、および、 $\mathbf{s}$  と  $\mathbf{t}$  の中間方向  $\mathbf{u}$  を  $\mathbf{v}_i$  として用いた。 $\mathbf{v}_i$  に沿って 8 点ずつ *ab initio* 計算を行い、それを再現するように  $\gamma_{ij}$  を最適化し、式(1)のベクトル内積を展開すれば、全ての ADD を考慮した 6 次関数が得られる。

【結果と考察】表 1 に、ベンゼン( $C_6H_6$ )の面内分子振動数の計算結果を、実測および各種の計算結果と比較して示す。ここで、CH 伸縮振動は、電子共役効果をほとんど受けず、モード間の振動数の違いも小さいので省略した。分子力場モデルによる計算結果の例として、Cyvin らの 5-parameter モデル[表 1 脚注 a]及び Ohno の MO/8 モデル[表 1 脚注 b]を表 1 の左側に示した。これらは、どちらもベンゼン及び多環芳香族炭化水素(PAH)一般への適用を目指してほぼ同時に開発され、1978 年に相次いで発表されたものである。これらの方法は、多数の PAH へ適用した結果が比較され、根平均自乗誤差(RMS)が、5-parameter モデルでは最良でも  $50\text{cm}^{-1}$  を下回らないのに対し、MO/8 モデルでは  $20\text{cm}^{-1}$  程度となることがわかっている[3]。次に、密度汎関数法(DFT)によって直接計算された値(Non-scaled)を表 1 中央左に、また通常非調和性の効果を補正するために行われるスケール因子(0.9679)を乗じた振動数を表 1 中央右に、それぞれ示した。これらの計算(Harmonic)では、分子振動計算を調和近似で行っており、ポテンシャルに 3 次以上の寄与を直接取り扱ったものではない。これに対し、表 1 の右側に示した 2 つの計算結果(Anharmonic)は、非調和性を考慮して分子振動計算を行ったものである。そのうち、左側の cc-VSCF は、Yagi らが、ポテンシャルの非調和交差項を 2 モード間のみに限定し、分子振動 SCF 法(VSCF 法)で取り扱ったものである。その右に示したのが、上記の方法で、非調和項を 6 次関数まで考慮して分子振動の波動方程式を解いたものである。表 1 では、以上の計算結果を、一番右に示した実測振動数[表 1 脚注 h]と比較し、根平均自乗誤差(RMS)を下の欄に示した。

5-parameter モデルでは、実測の  $a_{1g}$   $993\text{cm}^{-1}$  が、約  $200\text{cm}^{-1}$  も過小評価され、 $b_{2u}$   $1309\text{cm}^{-1}$  が  $211\text{cm}^{-1}$  も過大評価されており、スペクトルの振動解析には向いていない。MO/8 モデルでは、RMS は  $12.8\text{cm}^{-1}$  と良好であり、最大でも振動数の誤差は  $23\text{cm}^{-1}$  の程度である。この

表 1、ベンゼン分子の面内振動数/ cm<sup>-1</sup> (CH 伸縮を除く)

|                        | Force field              |                   | Harmonic <sup>c</sup> |                     | Anharmonic             |                        | Obsd. <sup>h</sup> |
|------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
|                        | 5-parameter <sup>a</sup> | MO/8 <sup>b</sup> | Non-scaled            | Scaled <sup>d</sup> | cc-VSCF <sup>e,f</sup> | This work <sup>g</sup> |                    |
| <i>a</i> <sub>1g</sub> | 794                      | 987               | 1011                  | 978                 | 1003                   | 995                    | 993                |
| <i>a</i> <sub>2g</sub> | 1283                     | 1360              | 1391                  | 1347                | 1346                   | 1353                   | 1350               |
| <i>e</i> <sub>2g</sub> | 1571                     | 1614              | 1633                  | 1580                | 1620                   | 1593                   | 1601               |
|                        | 1048                     | 1167              | 1199                  | 1161                | 1183                   | 1173                   | 1178               |
| <i>b</i> <sub>1u</sub> | 646                      | 621               | 624                   | 604                 | 603                    | 602                    | 608                |
|                        | 1123                     | 987               | 1030                  | 997                 | 1002                   | 1009                   | 1010               |
| <i>b</i> <sub>2u</sub> | 1520                     | 1305              | 1330                  | 1287                | 1445                   | 1288                   | 1309               |
|                        | 1078                     | 1167              | 1176                  | 1138                | 1161                   | 1146                   | 1150               |
| <i>e</i> <sub>1u</sub> | 1402                     | 1479              | 1518                  | 1470                | 1485                   | 1485                   | 1484               |
|                        | 890                      | 1024              | 1059                  | 1025                | 1054                   | 1042                   | 1038               |
| RMS                    | 124                      | 12.8              | 26.2                  | 14.6                | 44.1                   | 7.8                    |                    |

<sup>a</sup> J. C. Whitmer, S. J. Cyvin, and B. N. Cyvin, Z. Naturforsch. **33a**, 45 (1978).

<sup>b</sup> K. Ohno, J. Mol. Spectrosc. **72**, 238 (1978).

<sup>c</sup> B3LYP/6-311+G(2d, 2p). <sup>d</sup> Scaled by 0.9679 (M. P. Andersson and P. Uvdal, J. Phys. Chem. A **109**, 2937 (2005)).

<sup>e</sup> K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, J. Chem. Phys. **121**, 1383 (2004).

<sup>f</sup> All mode calculation by using the 2MR-QFF potential function of the MP2/cc-pVDZ level.

<sup>g</sup> SHS search with B3LYP/6-31G\*\* and potential-surface construction with MP2/6-311+G(2d,2p) followed by refinement with G3. Non-planar vibrations were treated by the Harmonic approximation.

<sup>h</sup> L. Goodman, A. G. Ozkabak, and S. N. Thakur, J. Phys. Chem. **95**, 9044 (1991).

違いは、5-parameter モデルでは、CC 伸縮の力の定数に、結合間の交差項が含まれていないのに対し、MO/8 法では、電子の共役効果で離れた CC 結合間に相関効果が現れることが、結合間分極率を考慮した分子力場によって評価されていることが決定的な違いの原因である[3]。

B3LYP による調和解析(Harmonic)では、よく知られているように、振動数をスケールしない場合(Non-scaled)は、振動数が全体的に高めになり、ここでの RMS は、26.2 cm<sup>-1</sup> となり、分子力場による MO/8 法の結果に及ばないが、スケール因子として 0.9679 を振動数に乗じた結果の RMS は、14.6 cm<sup>-1</sup> となって、振動解析にも、ある程度使える精度を与えている。

これに対して、非調和解析(Anharmonic)の結果では、2 モード間の非調和交差項のみを取り入れた cc-VSCF では、RMS が 44.1 cm<sup>-1</sup> となっており、調和近似よりかえって誤差の大きな結果となっている。しかし、この結果を良く見ると、*b*<sub>2u</sub> 1309 cm<sup>-1</sup> のみが非常に過大評価されて 1445 cm<sup>-1</sup> にまで跳ね上がっているものの、他は概ね実測とよく合っており、このモードを除いた RMS は 10.3 cm<sup>-1</sup> である。したがって、2 モード間に限定した非調和交差項の取り扱いで不都合を生じたのは、例外的なモードのみであり、Yagi らの非調和解析の取り扱いが、かなり有効なものであることがわかる。

今回行った SHS-PF6 法に基づく非調和解析(Anharmonic)の結果(This work)は、RMS が 7.8 cm<sup>-1</sup> であり、極めて良好な結果となった。ただし、この場合でも、*b*<sub>2u</sub> 1309 cm<sup>-1</sup> の誤差が他よりもはるかに大きく、21 cm<sup>-1</sup> となっており、これを除くと RMS が 4.3 cm<sup>-1</sup> にまで下がることから、とくにこの *b*<sub>2u</sub> モードで非調和性が著しく強いことがわかる。また、この結果から、非調和項の評価をさらに改善して行けば、ベンゼンの場合のように、極めて非調和性の高い場合であっても、RMS を数 cm<sup>-1</sup> 程度にまで改善できる可能性があることがわかった。

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

S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005);

K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A **110**, 8933 (2006).

[2] S. Maeda, Y. Watanabe, K. Ohno, J. Chem. Phys. **128**, 144111 (2008);

Y. Watanabe, S. Maeda, K. Ohno, J. Chem. Phys. (in press).

[3] K. Ohno, J. Phys. Chem. **95**, 5524 (1991); K. Ohno, H. Shinohara, J. Phys. Chem. **98**, 10063 (1994).