

1P098

分子系に対する新しい半大域ポテンシャル関数と振動準位の精密計算

(理研・杉田理論分子科学¹, ブリストル大学・化²) O水上 渉¹, Tew David²

Accurate molecular vibrational energy level calculations with new semi global potential energy surfaces

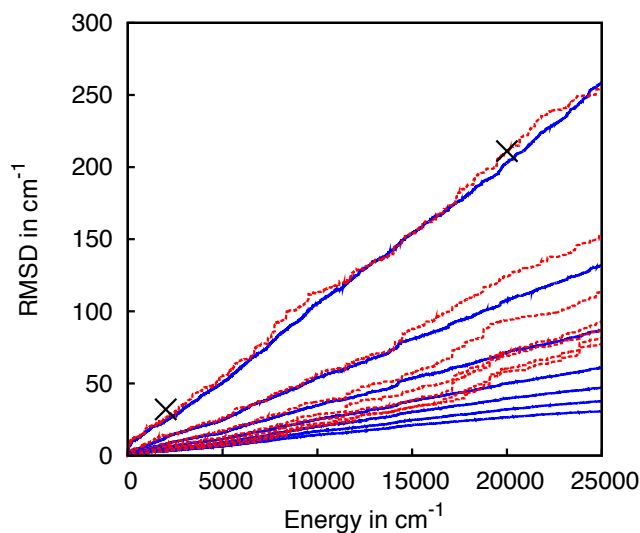
(RIKEN¹, Univ. Bristol²) OWataru Mizukami¹, David P. Tew²

【序】 近年電子状態理論の発展により、様々な分子のエネルギーを化学的精度で求めることが可能となってきた。こうした信頼性の高い電子状態理論の適用可能領域はアルゴリズムの更なる進歩に伴って今後増々拡大していくと予想される。しかしながら、これは1点計算に限った話である。化学反応などのダイナミクスを記述する際には多数の構造に対応するエネルギーやその微分が必要となってくるが、それらを全て電子状態計算から直接求める事は難しい。そこで比較的少数の電子状態計算から解析的な多次元ポテンシャル曲面を構築する方法が重要となってくる。我々は、LASSO (the least absolute shrinkage and selection operator) [1] と呼ばれる方法を用い、少数の電子状態計算から分子の(半)グローバル・ポテンシャルを生成する強力な方法を開発した。[2,3] その手法の概要とパフォーマンス、応用例を示す。

【方法】 本手法は解析的なポテンシャル関数を、電子状態計算により用意したデータセットにフィットさせることで生成する。まず、原子間距離の変化に対するエネルギー変化を Morse 関数でフィットし、これを零次関数とする。分子系の漸近的な振る舞いはこの零次関数によって満たされる。そして、化学的に重要な低エネルギー領域の記述改善を各原子間距離に関する 1~3 次元のグリッド上に配置したガウス型関数によっておこなう。多数のガウス型関数から必要な関数の選択とその係数決定を LASSO と呼ばれる正則化線形回帰によっておこなう。正則化により過学習が回避されるとともに、ほとんどのガウス型関数の係数がゼロとなるため、高次元ポテンシャル関数を非常にコンパクトな形で得る事ができる。さらに精度のコントロールも容易となっている。

【結果】 本手法の適用例として マロンアルデヒドに対する結果を示す。マロンアルデヒドは9原子からなり、分子内プロトン移動反応を研究するためのモデル系として広く用いられている。この系の21次元のポテンシャル関数を先述した方法で生成した。ポテンシャル関数をフィットするためのデータセットは、最安定状態から 25,000 cm^{-1} 程度のエネルギー領域に関して 16410 点のランダムな構造を生成し、そのエネルギーを求めることで用意した。CCSD(T)(F12*)/def2-TZVPP の相関エネルギーと HF/QZVPP のエネルギーから、各点のエネルギーは算出した。このデータセットのうちラ

ンダムに 1653 点を取り除き、ポテンシャルの精度を見るためのコントロールセットとした。生成したポテンシャル関数の誤差を図に示す。赤線と青線は、データセット及びコントロールセット、それぞれに対する累積 RMS 誤差を示している。各色7つの線が存在するが、それぞれ精度の異なるポテンシャルの結果である。粗い物から順に 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1791 個のガウス型関数が使用されている。図中の×で示したものは、これまで本系に対して最も高精度であった 1597 個のパラメータを用いた Bowman らが開発したポテンシャルの誤差である。[4] LASSO を用いた我々のポテンシャルは僅か 250 個のパラメータ(ガウス型関数とその係数)のみでこの精度に到達していることが見て取れる。我々は最終的に 1791 個のパラメータを使う事で、電子状態計算に対する誤差を 0.3% 程度に抑えた極めて高精度なポテンシャル関数の生成に成功した。



また、我々は生成したポテンシャルの精度を確かめるために、振動基底状態のトンネル分裂の計算も実行した。マロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応は量子効果が強く現れることが知られており、実験的には 21.586cm^{-1} という大きなトンネル分裂として観測されている。本系に関しては古くから多くの計算研究がおこなわれているが、トンネル分裂はポテンシャル曲面と量子ダイナミクス計算双方の精度に非常に鋭敏であり、現在でも難しい問題である。別の視点から見れば、量子ダイナミクスの計算手法及びポテンシャル関数の精度を確認するためのベンチマークとしてこの問題は適している。ここでは、量子ダイナミクス計算手法による誤差を出来る限り小さくするために、Fixed node diffusion Monte Carlo を使用した。試行波動関数としては、各極小領域の VSCF 波動関数を重ね合わせたものを用いた。さらに Coriolis Coupling も考慮するため Cartesian 座標を使用した。我々が得た結果は $21.0(3)\text{cm}^{-1}$ となり実験値と優れた一致を見せた。なお、Manthe らは、前述した Bowman らのポテンシャル関数でのトンネル分裂は $23.5(5)\text{cm}^{-1}$ 程度と見積もっていることも付記したい。[5] 当日は蟻酸などの系に対する振動準位の計算結果も示す予定である。

【参考文献】

- [1] R. Tibshirani, J. Royal Statist. Soc. B. **58**, 267 (1996)
- [2] W. Mizukami and D.P. Tew, J. Chem. Phys. **139**, 194108 (2013)
- [3] W. Mizukami, S. Habershon and D.P. Tew (submitted)
- [4] Y. Wang, B.J. Braams, J.M. Bowman, S. Carter and D.P. Tew, J. Chem. Phys. **128**, 224314 (2008)
- [5] T. Hammer and U. Manthe, J. Chem. Phys. **136**, 054105 (2012)