

[序] 計算機性能が向上するのにもなって、電子状態を解きながら原子核を運動させていく *ab initio* 動力学が最近行われるようになって来た。しかし、反応動力学を正確に記述しようとするならば精度の高い *ab initio* 計算結果が必要であり、古典動力学で満足するとしても統計的に有意なトラジェクトリ数を確保するのは依然として困難である。一方、大局的な解析関数によるポテンシャル面のフィットが以前から行われてきたが、複雑な関数型や豊富な経験が必要とされ、簡便とは言い難い。

そこでわれわれは局所内挿法に着目し、*ab initio* 法において導関数を求めなくて済む IMLS/Shepard 法を提案し、応用を行っている[1-3]。本方法では、Collins らによる修正 Shepard 内挿法[4]と IMLS(内挿移動最小二乗)法とを組み合わせている。なお、Shepard 法は 0 次の IMLS 法に対応している。*ab initio* 計算において導関数を求めなくてよいので、精度の高い最先端の方法論と組み合わせる用いることが可能である。さらに、反応動力学に関与しない高エネルギー領域のサンプリングを排除できること、原子核の置換による対称性が簡単に考慮できること、精度が足りないと考えられる場合は、内挿点の追加によるポテンシャル面の精度の向上が容易なこと、当てはめに要する関数のパラメータ数が実質的に一つであることなどが利点である。

Bettens と Collins は Bayesian の定理に基づいて重み関数を決める方法を提案している[5]。比較的局所的な範囲と比較的広い範囲を表現する 2 つのパラメータ(p と q)を用いた重み関数と Bayesian 解析法とを用いて、彼らはポテンシャルの精度が改善されることを報告している。そこで、この方法を IMLS/Shepard 法と組み合わせたときの効果についても $O(^1D)+H_2$, $OH+H_2$ 系について検討した。本講演では、Bayesian 解析の適用も含めて IMLS/Shepard 法の方法と応用について述べたい。

[方法]IMLS 法では、 n 個の線形独立な基底を用いて、任意の点での値を基底の線形結合で表す。基底としては、核間距離の逆数 $Z=1/R$ の 2 次までの多項式をとった。座標に依存する展開係数を重みつき最小二乗法により決定することにより、内挿関数が得られる。重み関数としては、 $w=1/(\|Z-Z_i\|^2+a^2)^p$ で表した。具体的には、 p として正の整数、 $a=0.03$ を用いた。実際には、IMLS 法を内挿点のみに適用し、内挿点における (近似的な) 二次微分までを見積もり、二次微分までを使う Collins らの修正 Shepard 内挿法を適用する。以上の手続きからわかるように、本方法では、基底展開の次数、重み関数の式が決まれば、関数のあてはめが完了し、簡便である。

[結果と考察](1) H_2+H この系に対する Liu-Siegbahn-Truhlar-Horowitz(LSTH)による解析ポテンシャル面[6]を用いて精度を検討した。ポテンシャル面から内挿点をサンプルし、その内挿によるポテンシャル面もとの解析ポテンシャル面を比較した。その際に、反応断面積などをトラジェクトリ計算により求めた。ポテンシャルのサンプリングには乱数を用いた。断面積は、LSTH 解析ポテンシャルによる断面積を 150 個程度の点の数でよく再現することがわかった。LSTH ポテンシャル自身が 267 点の *ab initio* 計算結果に基づいていることを考えると IMLS/Shepard 法が優れていることがわかる。

(2) $O(^1D)+H_2$ この系は、反応の途中で H_2O 分子が生成する深い井戸を持つ系で特異である。2 パラメータを用いた重み関数を用いると、IMLS/Shepard 法では、トラジェクトリ計算においてエネルギー保存が悪かったので、重み関数パラメータ $p=3$ として計算を行った。その際、参照ポテンシャルとして Ho らによるポテンシャル面[7]を用いた。図 2 に反応断面積の変化を示した。点線は参照した (LSTH 解析ポテンシャルによる断面積) $\pm$ (標準偏差) の誤差の範囲を示している。IMLS/Shepard 法におい

ては、Bayesian 解析を用いても用いなくても反応断面積の土（標準偏差）への収束に要する点の数は変わらなかった。一方、修正 Shepard 法においては Bayesian 解析の効果は大きかった。示していないが、ポテンシャルエネルギーに対する rms 誤差について調べてみると、rms 誤差の改善のほうが大きかった。Bayesian 解析を用いると、rms 誤差が小さくなるが、ポテンシャル面の粗さは最終的にあまり改善されないと考えられる。

Bayesian 解析に Shepard 法のみを組み合わせた場合の rms 誤差の最小値が、IMLS/Shepard 法での最小誤差に近いことから、最良の結果どうしを比べると、Shepard 法と IMLS/Shepard 法は精度があまり変わらないことになる。しかるに、IMLS/Shepard 法では、ポテンシャル面の微分の情報を必要としないので、同精度のポテンシャル面を得るのに必要な計算量ははるかに少なくすむ。このことは次の 4 原子系でも同様である。

(3) $\text{OH}+\text{H}_2$ この系に対する Ochoa de Aspuru と Clary による解析ポテンシャル[8]を用いて、IMLS/Shepard 法の誤差を検討した。図に、内挿点を増やしていったときのエネルギーの誤差（メジアン値からの偏差の絶対値）の変化を示す。解析ポテンシャル面から内挿点をサンプルする際には、乱数を用いた。IMLS/Shepard 法の結果を見ると、この系では、 p の値にかかわらず、Bayesian 解析を用いた方が精度が向上していることがわかる。これは、 $\text{O}+\text{H}_2$ 系での結果と異なっている。この系は、単純な遷移状態を持つ系に対して、 $\text{O}+\text{H}_2$ 系は深い井戸を持つ系であり、そのポテンシャル面の違いが Bayesian 解析を用いた結果の違いに反映していると考えられる。次に、重み関数を制御するパラメータ p について見ると、 $p=3,6,9$ のうちでは、 $p=6$ の結果が最も誤差が小さいが、この計算では、内挿点の数を数千取ったためであると考えられる。内挿点が多くなると、ある内挿点に着目した場合の周囲の内挿点が増え、近くのものみの値を使う方が精度が向上することを反映している。Shepard 法と比較すると、この系の場合、内挿点数が同じ場合では Shepard 法の精度がよい。ただし、Shepard 法では、内挿点における 2 次微分までの情報を用いているので、数値計算でそれを賄おうとすると、 $6 \times 7/2 = 21$ 倍程度の点が必要になる。そのことを考慮すると、IMLS/Shepard 法の方が優れていると考えられる。

講演では、5 次元以上への拡張についても述べたい。

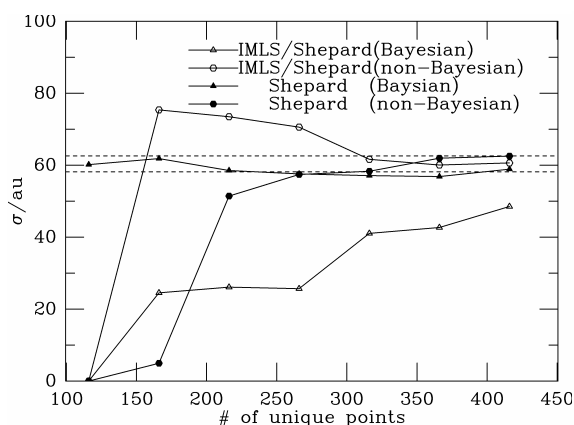


図 1 $\text{O}(^1D)+\text{H}_2$ 系における断面積変化

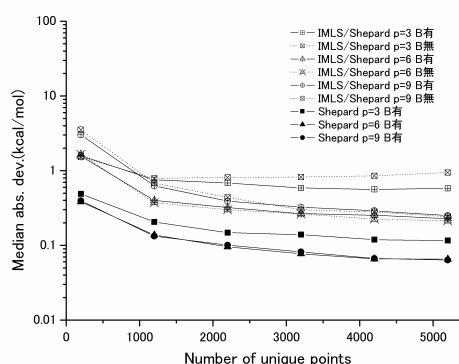


図 2 $\text{OH}+\text{H}_2$ 系におけるエネルギーの誤差変化

[参考文献] [1] T. Ishida and G. C. Schatz, CPL 314, 369(1999). [2] T. Ishida and G. C. Schatz, J. Comput. Chem. 24(9), 1077-1086 (2003). [3] K. H. Kim, Y. S. Lee, G.-H. Jeung, and T. Ishida, J. Chem. Phys. in press. [4] T. Ischtwan and M. A. Collins, JCP 100, 8080(1994). [5] R. P. A. Bettens and M. A. Collins, JCP 111 816 (1999) [6] D. G. Truhlar and Horowitz, JCP 68 (1978) 2466. [7] Ho et al. J Chem Phys 1996, 105, 10472. [8] G. Ochoa de Aspuru and D. C. Clary, J. Phys. Chem. A102, 9631(1998).