3P093　局所内挿法による多原子系の反応ポテンシャル面

(静岡大工[1]・Northwestern大化学[2]) ○石田　俊正[1], George C. Schatz[2]

［序］原子核の動力学を扱うのに、従来は、ab initio 計算を行ってあらかじめポテンシャル面を決定するというアプローチが多かったが、このポテンシャル面の決定には多くの場合、大局的な解析関数が用いられ、複雑な関数型や豊富な経験が必要とされた。近年は、そのポテンシャルフィットを避けるため、ab initio 動力学が多く行われるようになってきた。しかしながら、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。

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すむポテンシャル面表現法として 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て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としてあげられる。

今回は、IMLS/Shepard法の多原子系への応用として、H_4系への適用と５原子系以上へのアプローチについて述べる。

［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、$w=\dfrac{1}{(\|Z-Z_i\|^2+a^2)^p}$ 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、Collins らの修正 Shepard 内挿法を適用する。修正 Shepard 内挿法では、内挿点での二次微分を通常必要とするのでその値として IMLS 法による近似微分値を与えることになる。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。

重み付きの最小二乗法より、重み付きの正規方程式

$$B^TWBa = B^TWf \qquad (1)$$

が得られる。ここで、a, f は基底に対する係数および各内挿点でのエネルギー値の列ベクトル、B は各基底から計算される各内挿点での値である。重みW は、任意の点での各内挿点の重みを表し、内挿点の数の次元の対角行列であるが、次元が大きくなると解くべき正規方程式の計算量が多いので、重みの値を考慮して大きいものからある点数のみを考慮するように

した。また、この部分の計算時間がかかることを考慮して並列化を行った。

また、従来のプログラムを改良し、すべての点を保存するのをやめ、核の置換対称に関して等価な点のみをほぞんするようにした。このため、H_4のような、対称点が 24 あるような場合も扱いを容易にした。

５原子以上の系に対しては、独立な内部座標の定義を行う必要がある。原子の数を N_A とすると、核間距離は $N_A(N_A+1)/2$ 通りである。一方、並進・回転を除いた自由度は$3N_A-6$である。3,4 原子系では、 $N_A(N_A+1)/2$ と $3N_A-6$ が一致するが、５原子以上の系については、核間距離の数が自由度を上回るので、独立変数として核間距離をとれなくなる。この際には、特異値分解法を使って、核間距離から独立変数を定義する必要がある。

[結果と考察] H_4については、Boothroydらが多参照CIによる6,101点の計算結果を報告し[6]、さらに､最近48,180点のab initio計算に基づく解析ポテンシャルを提案している[7]。ここでは、6,101点の計算結果からポテンシャル面を構築した。図にH_4が長方形をなす配置でのポテンシャル面を示した。左は正規方程式（１）で考えている点の周りの近くの内挿点1,000点のみを考えた場合、右図は内挿点500点のみを考えた場合である。見てわかるように、ポテンシャル障壁を形成するあたりの等高線が異なっている。内挿点2,000点のみを考えた場合は、1,000点のみを考えた場合と同様な等高線が得られ、考えている点に近い1000点程度を考えればこの系の場合よいことがわかった。

講演では、48,180点の系への応用、5原子系以上への応用も述べたい。

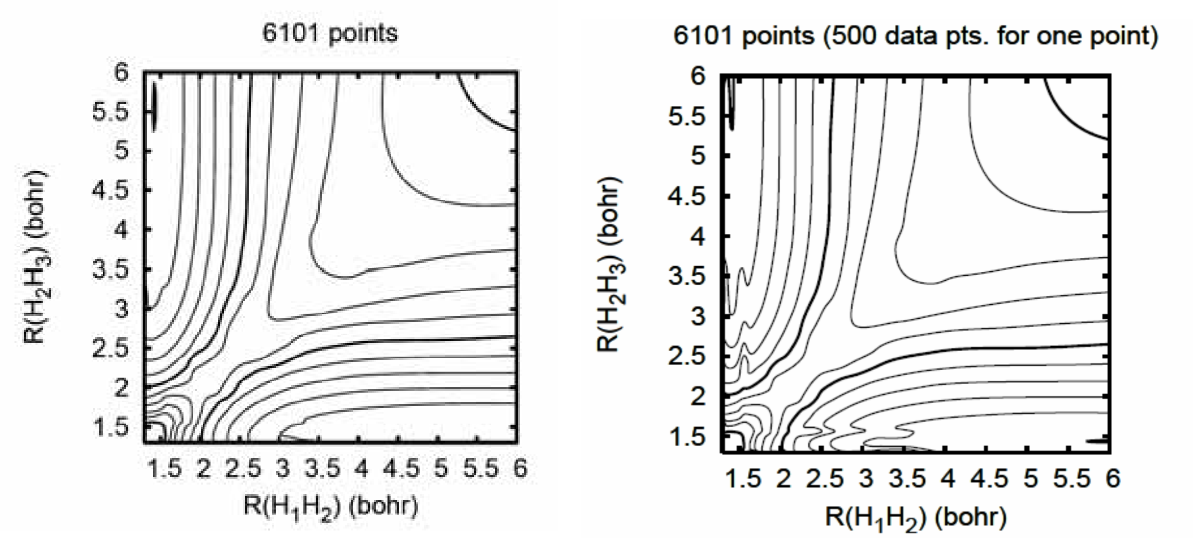

図　H_4系に対するポテンシャル等高線。左は正規方程式（１）にて内挿点近傍1,000点を、右は500点を考慮した場合。

[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. Phys119(9), 4689-4694 (2003). [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]Boothroyd et al., J. Chem. Phys. 95, 4331(1991). [7] Boothroyd et al., J. Chem. Phys. 116, 666(2002).