

3P069 超球面探索法による反応経路の探索:分光学への応用のための 高効率振動ポテンシャル補間法の開発 (東北大理¹, 東北大院理²) ○渡辺 暢¹, 前田 理², 大野 公一²

【序】振動数計算は、赤外分光、ラマン分光に基づく構造解析や異性体の同定、分子内相互作用の解析などに有用である。通常の振動数計算は、調和近似のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を用いて行うが、非調和性によって振動数が、実測値と 100 cm^{-1} 以上もずれることがある。より高精度な計算を行うためには、非調和性を考慮したPESを使用しなければならない。高精度な振動数計算には、広範囲にわたる多次元PESの数値積分が必要であるが、非調和PESのエネルギーを一点一点電子状態計算で求めるのは困難である。そこで、高効率、高精度なPESの補間法の開発が望まれる。

PES補間法の効率と精度は、その手法が用いる関数形と参照点の選び方に依存する。非調和性の大きい方向があらかじめわかっているならば、その方向に参照点を配置することにより補間の効率を上げることができる。我々の開発した超球面探索 (SHS) 法[1]は、反応経路の探索を行う手法であり、このときPESの非調和性が極大となる点を追跡する。従って、SHS法で発見された経路上に参照点を配置することで、PESの非調和性を効率的に評価できると考えられる。

本研究では、SHS法で求めた経路上と各基準座標軸上の点のみを参照点とし、多次元PESを構築する超球面補間 (SHI) 法の開発を行った。さらに、高精度な振動数計算を行うプログラムを作成し、本手法によって構築したPESを用いて振動数計算を行った。その結果、本手法が非常に少ない参照点で十分な精度を与えることが分かった。

【超球面探索 (SHS) 法】超球面探索法は、平衡点の周囲の非調和下方歪みに注目し、それを調和近似の等エネルギー面上での極小点として検出し、追跡することによって反応経路の探索を行う手法である。具体的にはまず、平衡点における基準振動解析を行い、基準座標 Q_i 及び固有値 λ_i を求めておく。このとき固有値 λ_i でスケールした基準座標 $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$ を用いると、調和近似の等エネルギー面は超球面となり、非調和歪みが極大となる方向の探索は、この超球面上でのエネルギー極小点を見つける問題に帰着する。

【超球面補間 (SHI) 法】超球面補間法では、任意の点 (r, φ) におけるエネルギー値を角度方向の補間と動径方向の補間によって得る。まず、SHS法でサンプリングした様々な半径の超球面上での φ におけるエネルギー値を角度について補間して求めておき、それらを動径方向について三次spline法で補間し、点 (r, φ) のエネルギー値を得る。

角度方向の補間において、超球面上のエネルギーは、調和近似のエネルギー ε とSHS法で得られた非調和歪み関数の和で表す。このとき、以下のように非調和歪み関数はコサイン関数で近似できる。半径 R の超球面上の点 \mathbf{s} のエネルギー $E(\mathbf{s})$ は、 \mathbf{s} に沿った三次の展開によって、次のように書ける。

$$E(\mathbf{s}) = \varepsilon + \frac{1}{6} F |\mathbf{s}|^3 = \varepsilon + \frac{1}{6} FR^3 \quad (1)$$

ここで、 F は三次の微係数、 ε は調和近似のエネルギーである。また、 \mathbf{s} と角度 θ をなす超球面上の \mathbf{u} のエネルギーは、結合項を無視すると次のように書ける。

$$E(\mathbf{u}) = \varepsilon + \frac{1}{6} F \frac{|\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}|^3}{R^3} = \varepsilon + \frac{1}{6} FR^3 \cos^3 \theta \quad (2)$$

スケールした座表系では ε は θ に依存しない。

今回、非調和歪みが極大の方向、すなわち超球面上のエネルギー極小点 \mathbf{s}^{MIN} と極大点 \mathbf{s}^{MAX} および、各基準座標軸上の点 \mathbf{s}^{NC} を参照点とし、それらの点で展開した \cos^3 関数を補正項として ε に加えることによって超球面上のエネルギー関数 $V(\mathbf{u})$ を記述した。

$$V(\mathbf{u}) = \varepsilon + \sum_{i=1}^l A_i^{MIN} \cos^3 \theta_i^{MIN} + W^{MAX} \sum_{i=1}^m A_i^{MAX} \cos^3 \theta_i^{MAX} + W^{NC} \sum_{i=1}^n A_i^{NC} \cos^3 \theta_i^{NC} \quad (3)$$

ここで、 θ^{MIN} は \mathbf{u} と i 番目の極小点 \mathbf{s}_i^{MIN} とのなす角度 ($\cos \theta^{MIN} = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_i^{MIN})/R$)、 θ^{MAX} は \mathbf{u} と i 番目の極大点 \mathbf{s}_i^{MAX} とのなす角度 ($\cos \theta^{MAX} = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_i^{MAX})/R$)、 θ^{NC} は、 \mathbf{u} と i 番目の基準座標軸上の点 \mathbf{s}_i^{NC} とのなす角度 ($\cos \theta^{NC} = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}_i^{NC})/R$) である。線形結合の係数である A_i^{MIN} は(4)式を満たすように決めた。

$$V^{MIN}(\mathbf{s}_j^{MIN}) = \sum_{i=1}^l A_i^{MIN} \frac{|\mathbf{s}_j^{MIN} \cdot \mathbf{s}_i^{MIN}|^3}{R^6} = V_{real}(\mathbf{s}_j^{MIN}) - \varepsilon \quad (4)$$

ここで、 $V_{real}(\mathbf{s}_j^{MIN})$ は、 \mathbf{s}_j^{MIN} における正確なエネルギー値である。 A_i^{MAX} 、 A_i^{NC} についても同様に求める。重み係数 W の詳細についてはここでは省略する。

(1)式は三次のテーラー展開に基づくが、 F に相当する A_i を電子状態計算で求めた正確なエネルギー値を用いて決めているので高次項を実効的に考慮している。また、SHS法によりモード間をサンプリングし、さらに基準座標軸に沿った方向もサンプリングしているため、(2)式では無視した結合項も実効的に考慮できている。

モード方向の参照点の数はモード数に比例し、また、SHS経路の数もモード数に比例することが経験的に分かっているため、本手法に必要な参照点の数はモードに対して線形の依存性を持つ。モード数に対して指数的な依存性をもつグリッド法や、モード数の n 乗に比例する n 次のテーラー展開に比べて高効率であるといえる。

【結果と考察】

図1は、MP2(Full)/aug-cc-pVTZレベルの計算による水分子のポテンシャル等高線図である。 Q_1, Q_2, Q_3 はそれぞれ、HOH変角振動、OH対称伸縮振動、OH反対称伸縮振動に対応した基準座標であり、(a)、(b)は Q_1, Q_2 間の等高線図、(c)、(d)は Q_2, Q_3 間の等高線図である。また、(a)、(c)はこのレベルにおける真のポテンシャル、(b)、(d)は本手法で構築したものである。図から分かるように、本手法は、実際のPESをよく再現している。

本手法で構築したPESを用い、高精度な振動数計算を行った。そのとき、量子数10までの調和近似の波動関数を基底としたCI法を用いた。表1に得られた振動数を示す。ZPEはゼロ点の、 $\nu_1 \sim \nu_3$ は基音、 $1_2 \sim 3_2$ は倍音、 $1_1 2_1 \sim 2_1 3_1$ は結合音に対応する振動数である。比較のために調和近似の振動数、およびdirect ab initio計算の結果[2]も示す。Direct法は、補間法を用いずに、一点一点のエネルギーを全て電子状態計算で求める方法なので、この方法による値は、上記レベルの電子状態計算に基づく振動数計算の値としては、正確なものである。表1にdirect法との根平均自乗(RMS)誤差を併せて示す。表1からわかるように、RMS誤差は 30 cm^{-1} 程度で、direct法による値をよく再現している。さらに、基音についてはRMS誤差は 17 cm^{-1} でdirect法による値を再現している。

以上から明らかなように、本研究で開発したSHI法は、非常に少ない参照点で十分な精度を与えることが分かった。より大きな系への応用については当日報告する。

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

[2] Yagi, K.; Taketsugu, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3963.

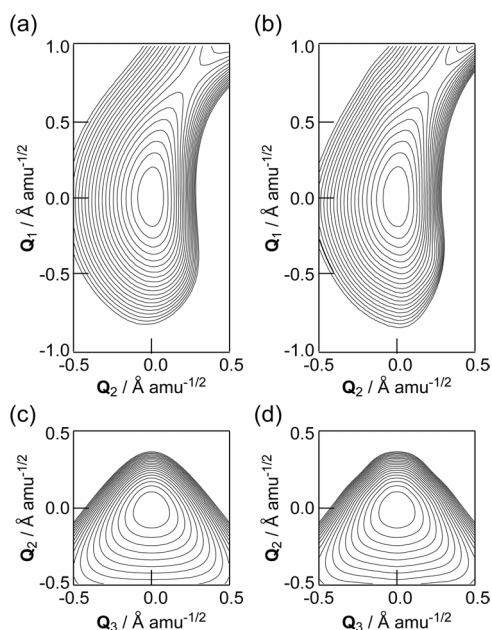


図1：MP2(Full)/aug-cc-pVTZによる水分子のポテンシャル等高線図。

(a)、(c)は真のポテンシャル、(b)、(d)は本手法によるポテンシャル。

Q_1 ：HOH 変角振動、 Q_2 ：OH 対称伸縮振動、 Q_3 ：OH 反対称伸縮振動

表1：MP2(Full)/aug-cc-pVTZレベルの電子状態計算に基づく水分子の振動数（単位は波数）。カッコ内の数字は、direct法による値との差。

	This work	Harmonic	Direct[2]
ZPE	4605 (-6)	4673 (62)	4611
ν_1	1580 (4)	1628 (52)	1576
ν_2	3636 (-11)	3797 (150)	3647
ν_3	3789 (29)	3922(162)	3760
1_2	3136 (18)	3256 (138)	3118
2_2	7201 (-4)	7594 (389)	7205
3_2	7537 (75)	7844 (152)	7462
$1_1 2_1$	5199 (-9)	5216 (382)	5208
$1_1 3_1$	5388 (69)	5550 (231)	5319
$2_1 3_1$	7286 (12)	7719 (505)	7274
RMS	35	265	