

3P072 超球面補間法による多原子分子の非調和ポテンシャルの構築と高精度振動解析

東北大院理 渡辺 暢、前田 理、大野公一

【序】振動分光の理論解析は通常、調和近似の量子化学計算に基づいて行われ、経験的なスケール因子による補正を用いないと実測を再現しない。また、倍音や結合音においてはスケール因子を用いても実測をよく再現しないことが多い。スケール因子に頼らず、より精密な解析を行うためには、非調和性を考慮したポテンシャルを用いる必要があるが、振動解析に必要な積分計算では多次元・広範囲にわたる非常に多くの点のポテンシャルエネルギー値が必要であり、多原子分子において、それらを1点1点量子化学計算で求めるのは困難である。したがって、ポテンシャルをなんらかの解析関数で補間することが必要となる。これまでに発表された補間法の多くは参照点を格子状またはランダムに配置する。しかし、多くの化学の問題では、ポテンシャルエネルギー曲面(PES)の非調和性が重要で、非調和性が大きい方向に重点的に参照点を配置すれば、化学の問題を説明できる PES を効率よく構築できる。非調和性の大きい方向の探索には、当研究室で開発した超球面探索(SHS)法[1]を用いることができる。SHS 法は、PES の非調和下方歪み(ADD)を追跡し、PES 全体の反応経路のネットワークを探索する方法であるが、我々は SHS 法によって得られる ADD の情報に基づく補間法として超球面補間(SHI)法[2]を開発した。SHI 法は反応の遷移状態を超えるような広範囲のポテンシャルを正確かつ効率的に補間するために開発されたが、振動数計算においては、そのような高いエネルギーの領域は重要ではないため、参照点の数を大きく減らすことができた。これにより、10 原子を超えるような大きな系についても容易に補間が行えるようになった。一方、平衡点におけるテーラー展開のより4次の項まで考慮することによって、振動数計算に重要な平衡点近辺の情報をより正確に記述できるような改良を行った。本研究では、このような振動分光に特化した SHI 法で構築したポテンシャルを用いて、多原子分子の振動数計算を試みた。

【方法】SHI 法では、SHS 法で探索した ADD が極大となる方向に参照点を配置する。ADD が極大となる方向の探索は、調和近似の等エネルギー面上での極小点の探索と等価である。調和近似の等エネルギー面は超楕円面であるが、SHS 法では基準座標 Q_i を固有値 λ_i の平方根でスケールした座標系 $q_i = \lambda_i^{1/2} Q_i$ を用い、調和近似の等エネルギー面を超球面におきかえることができるため、ADD の極大探索は、超球面上でのエネルギー極小点の探索に帰着できる。

SHI 法では、ある超球面上のエネルギー関数を調和項と非調和項の和で表す。調和項は、原点における2次の微係数を用いて表すことができる。以前は、非調和項をSHS法で検出したADDが極大の方向と超球面の交点のエネルギー値を用いて、この点で展開したコサイン3乗の線形結合で表したが、今回は振動分光で重要となる平衡構造に近い範囲での記述をより正確にするために、改良を行った。図1は2次元の場合の模式図で、原点が平衡構造で、 s_{ADD1} 、 s_{ADD2} が ADD が極大の方向を示すベクトルである。超球面上(この場合は円上)の点 p におけるエネルギー値 $E(p)$ は、 p と $\pm s_{ADD1}$ 、 $\pm s_{ADD2}$

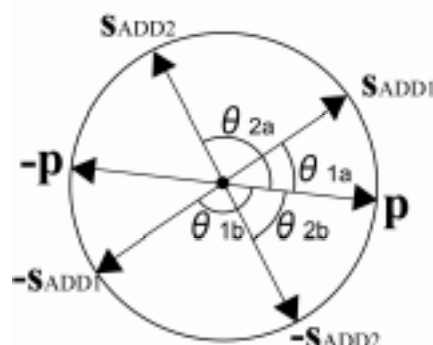


図1 ADD の方向と、式(1)における関係(2次元の場合)

である。超球面上(この場合は円上)の点 p におけるエネルギー値 $E(p)$ は、 p と $\pm s_{ADD1}$ 、 $\pm s_{ADD2}$

のなす角 θ_{1a} , θ_{1b} , θ_{2a} , θ_{2b} を用いて次のように表すことができる。

$$E(\mathbf{p}) = \varepsilon + c_{1a} \cos^3(\theta_{1a}) + c_{2a} \cos^3(\theta_{2a}) + c_{1b} \cos^4(\theta_{1b}) + c_{2b} \cos^4(\theta_{2b}) \quad (1)$$

は調和項で、同一超球面上では一定値である。コサイン 3 乗や 4 乗の項は、平衡点におけるテラー展開の 3 次と 4 次の項に対応している。

係数 c_{1a} などは、 $\pm S_{ADD1}$, $\pm S_{ADD2}$ における一点計算のエネルギー値を(1)式に代入して得られる連立方程式を解くことで得られる。 n 次元で ADD が極大の方向が 3 つ以上ある場合も同様な計算で補間を行うことができる。ある半径 r の円上の任意の点のエネルギー値 $E(\mathbf{p})$ が式(1)より求めれば、 $E(\mathbf{p})$, $E(-\mathbf{p})$ および、原点における 2 次の微係数を用いて動径方向を 4 次関数で近似することができ、PES 上全ての点のエネルギーを解析的に求めることができる。

【結果】SHI 法の計算コストの原子数依存性を調べるためにいくつかの分子について SHI 法を適用し、PES を構築した。表 1 にそれぞれの分子の PES を構築するのに要した参照点の数を示す。SHS 法で ADD を探索する計算は、低いレベルの計算でも十分なことがわかっている[2]、下記の水分子の例のように、SHS 法を低い計算レベルで行った場合は、最終的な計算コストは、ab initio 計算の必要な点の数のみに依存する。表 1 より、必要な参照点の数はモード数にほぼ比例していることがわかるので、SHI 法はモード数が増えても計算コストは発散しない。

表 2 に、水について SHI 法で構築したポテンシャルを用いて振動数計算を行った結果を示す。振動数計算には Vibrational configuration Interaction 法を用いた。値は各振動モードの励起エネルギーであり、カッコ内は実測値(Exp.)との誤差である。SHI 法に基づく値は、調和解析とそれほど変わらないコストの計算しか行っていないのかかわらず、調和解析の値(Harmonic)を大きく改善している。現在、表 1 の他の分子についても振動数計算を行うためのプログラム開発を進めている。

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

[2] S. Maeda, Y. Watanabe, K. Ohno, Chem. Phys. Lett. **414**, 265 (2005).

[3] R.A. McClatchey et al., "Atmospheric absorption line parameters compilation".

表 1 . 超球面補間法に必要な参照点の数

構造式	モード数	参照点の数
H ₂ O	3	6
HCHO	6	14
CH ₂ CH ₂	12	22
C ₆ H ₆	30	48

表 2. SHI 法で構築した水分子のポテンシャルを用いた振動数計算の結果。計算レベルは SHS:MP2/6-31G*, SHI:MP2(Full)/aug-cc-pVTZ。数字は各振動モードの励起エネルギーで単位は cm⁻¹、カッコ内は Exp.との誤差で、RMS はその根二乗平均値である。各振動モードはそれぞれ、 ν_1 : 対称伸縮、 ν_2 : 変角、 ν_3 : 反対称伸縮。

$\nu_1 \nu_2 \nu_3$	Harmonic	SHI	Exp.[3]
100	3799(142)	3613(-44)	3657
010	1625(30)	1595(0)	1595
001	3823(67)	3744(-12)	3756
110	5424(189)	5193(-42)	5235
101	7622(372)	7294(44)	7250
011	5448(117)	5362(31)	5331
200	7598(397)	7175(-26)	7201
020	3250(94)	3145(-11)	3156
002	7676(181)	7453(-45)	7495