

論文題目 Generation of ab initio potential energy surface and applications to dynamics

(*Ab initio* ポテンシャル曲面生成とダイナミクスへの応用)

氏名 八木清

I. 序論

現代の分子科学理論は原子核と電子に対する断熱近似を出発点としている。この近似では、電子は原子核よりも約 1800 倍軽い粒子であるという事実に基づき、電子は核座標の変化に比べて十分速く定常状態に至ると考えられる。原子の立場で言い換えると、原子核の運動のポテンシャルは、ある核配置における電子の定常状態のエネルギーで与えられることを意味する。問題は、形式的には原子核に働く力が電子の運動方程式の解により与えられることは分かるが、その具体的な関数形が理論的に与えられないことである。分子動力学において興味を持たれる物理量は原子核に対する運動方程式の解として得られるため、ポテンシャル関数の構築は非常に重要であり、これまで多くの研究から独自の技術が開発されてきた。このような背景から、「電子状態理論」、「ポテンシャル関数構築」、および「分子動力学」はそれぞれ独立した分野として発達してきた。

近年、理論・アルゴリズムの開発と計算機の急速な進歩により、電子状態理論は大きな発展を遂げ、現在、分子の電子 Schrödinger 方程式の固有エネルギーとエネルギー勾配は比較的容易に求められるようになった。これを受けて、電子状態計算を利用した高精度ポテンシャルに基づき、核の方程式を解く試みが始まっている。例として、direct trajectory 法では古典トラジェクトリー計算に必要なポテンシャルの情報を直接電子状態計算により求める。Direct trajectory 法では高精度なポテンシャルに基づいた計算が可能であるため、計算負荷が大きいにも関わらず、その適用例はますます増加している。また、近年、ポテンシャル関数を構築する新しい方法として、電子状態計算と内挿法を組み合わせた「修正 Shepard 内挿(MSI)法」が Collins らによって提案された。MSI 法では、注目している系の動的に重要な座標空間に対して電子状態計算を重点的に行い内挿の精度を高くし、それ以外の領域は外挿で適当に作られる。この発想はそれまでのポテンシャル関数構築法にはないものであるが、その背景として電子状態計算の精度・計算速度の向上により十分な数の内挿点を取ることがある。Collins らは MSI 法を用いて、二分子衝突反応に対するポテンシャル関数を生成し、反応断面積や反応速度定数を高精度に見積もることに成功している。

上記のように、電子状態計算をより直接的に組み込むことで、高精度な動力学計算が可能になりつつある。現状の課題は、より多くの動力学計算法に対し電子状態計算を利用した高精度ポテンシャルを組み込む方法を考案することであるが、これには従来の分野の枠組みを超えた思考が必要であり、非常にチャレンジングである。本論文で、私は多次元トンネルダイナミクス・多原子分子の振動状態計算・反応性量子散乱計算に対し、高精度ポテンシャル曲面を生成する方法を考案し、それぞれ応用計算を行った。本論文は以下の 3 つのテーマで構成される：

- (1) マロンアルデヒド分子内水素移動反応のトンネルダイナミクス
- (2) 多原子分子の振動エネルギー準位の定量的な予測
- (3) スピン軌道相互作用による, $O(^3P) + CH_3 \rightarrow CH_3O$ 反応における非断熱過程

II. マロンアルデヒド分子内水素移動反応のトンネルダイナミクス

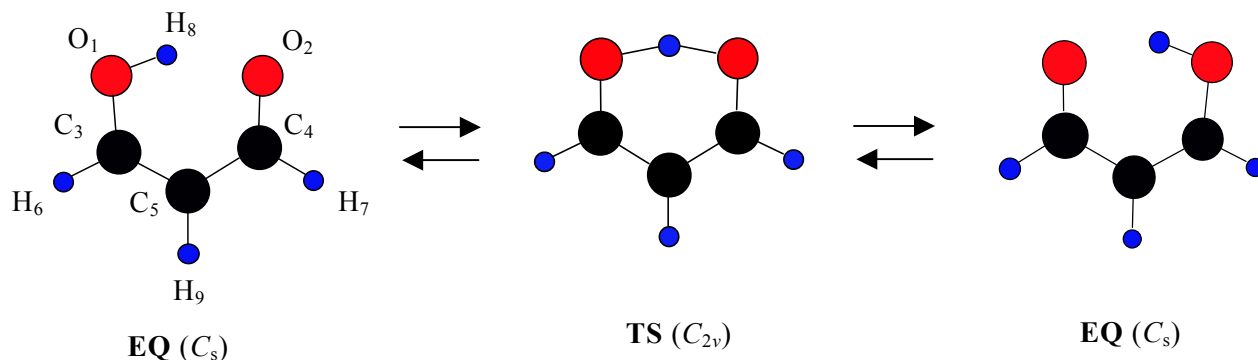


図 1. マロンアルデヒド分子内水素移動反応

[目的] マロンアルデヒド(MA)の分子内水素移動反応はトンネル効果の寄与が大きいことで知られているが、遷移状態付近で反応経路が大きく曲がるため、その理論的な取り扱いには多次元性を考慮しなければならない。多次元トンネルの理論としては Miller らにより半古典論に基づくモデルがよく知られており、また最近 Mil'nikov らによりインスタントン理論に基づくモデルが提案された。これらのモデルの精度を比較するためにも、MA の全自由度を考慮した高精度ポテンシャルが必要である。

本研究では、MA のポテンシャルエネルギー曲面(PES)を MSI 法により構築した。オリジナルの MSI 法は 4 原子以下にしか適用できなかったが、これを多原子分子用に拡張した。得られた PES を用いてトンネル効果による振動基底状態のエネルギー分裂を評価し、実験値との比較から理論計算の精度を議論する。

[方法と結果] 本研究では、MSI 法により MP2/6-31G(d,p)のレベルで全 21 次元の PES を構築した。内挿に用いる重み関数の座標系としてデカルト座標を用いることで、MSI 法を 9 原子分子に対して適用することができる。反応座標の幾何学的構造から反応に重要な座標空間を決定し、この領域に重点的に内挿する点(参照点)を配置した。図 2 は反応経路付近での PES の断面図であり、参照点はそれぞれ 51 個(左)と 147 個(右)配置している。参照点の数を増加させることで、PES が改善される様子が見られる。

得られた PES を用いて、トンネル動力学計算を行った。トンネル分裂は 13.5 cm^{-1} (Miller モデル)、 30.7 cm^{-1} (Mil'nikov モデル)となり、共に実験値 21.6 cm^{-1} を概ね再現した。また、自由度を面内自由度に限定した計算では、それぞれ 24.1 cm^{-1} と 71 cm^{-1} と得られ、移動する水素の面外の自由度がトンネル分裂に大きな寄与を及ぼすことが示された。

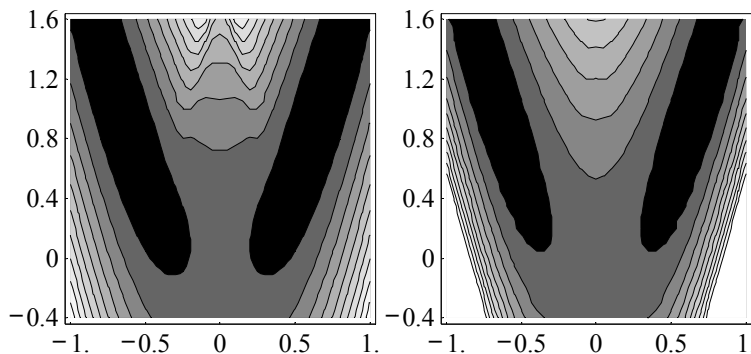


図 2: MA の PES の断面図

III. 多原子分子の振動エネルギー準位の定量的な予測

[目的] 分子の振動エネルギー準位は化学において最も重要な物性量の一つであり、その予測は理論化学の大きな課題である。比較的簡便な方法として調和近似がよく用いられるが、定量的な予測には非調和性を考慮しなければならない。

本研究では、振動状態計算のための新しいポテンシャル関数を考案する。電子状態計算により、多原子分子の高精度ポテンシャル関数を実際に構築し、それを用いた VSCF 計算を行うことで、振動エネルギー準位を定量的精度で予測することを実現する。

[方法] ① Direct 法 VSCF 計算に必要なポテンシャルの情報を全て電子状態計算により直接求める。理論的に厳密な取り扱いだが、計算負荷が大きい。ポテンシャル関数を用いた計算に対する厳密解を与える。② 2MR-QFF 振動状態計算にはこれまでポテンシャル関数として4次の力場(Quartic force field: QFF)が良く用いられてきたが、その構築には大きな計算負荷を必要とする。本研究では、1体と2体項のみを考慮した QFF (two-mode representation QFF: 2MR-QFF)を提案した。3体、4体項を無視することで計算負荷を抑えられる。③ MSI(4th) QFF は平衡点近傍から離れると急激に記述が悪くなる。そのため、2MR-QFF を用いて高振動励起状態のエネルギー準位を求めるのは困難である。そこで複数個の QFF を内挿したポテンシャル関数[MSI(4th)]を提案する。内挿は修正 Shepard 内挿法により行った。

[結果] 結果を表1と表2に示す。表1はいくつかの分子に対する基本振動数の計算値と実験値の絶対平均誤差である。Direct 法と2MR-QFF に基づく VSCF 計算は調和近似に比べ結果が大きく改善された。2MR-QFF を用いた計算結果は direct 法とほぼ同等の誤差となっており、これは 2MR-QFF が高精度なポテンシャル関数であることを示唆している。Direct 法の誤差は用いている電子状態計算の精度を表わす。

表2はH₂Oの基音とOH対称伸縮(ν_1)と逆対称伸縮(ν_3)の倍音・結合音の計算結果である。QFFでは対称伸縮と逆対称伸縮のモード間カップリングを取り込むことは困難である。MSI(4th)では大きく改善され、ほぼ direct の計算結果を再現している。このことから MSI(4th)は高振動励起状態も計算できる非常に高精度な関数形であることが分かった。

表 1. VSCF 計算により得られた基本振動数の実験値からの絶対平均誤差 (cm⁻¹)

	調和	2MR-QFF	Direct
H ₂ CO ^a	81.7	20.9	14.1
C ₂ H ₄ ^b	71.1	27.2	23.7
CH ₃ OH ^b	94.7	32.0	25.4
C ₆ H ₆ ^c	55.7	19.9	-

a MP2/aug-cc-pVTZ, b MP2/cc-pVTZ, c MP2/cc-pVDZ

表 2. H₂O の振動エネルギー準位 (cm⁻¹)

	QFF	MSI(4th)	Direct	Exp.
ν_1	3694	3652	3647	3657
ν_2	1569	1571	1576	1595
ν_3	3812	3766	3760	3756
1 ₂	7377	7207	7205	7201
3 ₂	7614	7466	7462	7445
1 ₁ 3 ₁	7498	7263	7274	7250

IV. スピン軌道相互作用による O(³P) + CH₃ → CH₃O 反応の非断熱遷移過程

[目的] 近年、スピン軌道相互作用による非断熱遷移が反応性へ与える影響に注目が集まっている。H₂ + Cl(²P) → HCl + Hにおいて、スピン軌道相互作用により分裂した励起状態 Cl(²P_{1/2})の方が基底状態 Cl(²P_{3/2})よりも反応性が高いという実験報告がなされ、それに

続き, $\text{H}_2 + \text{X}(^2P) \rightarrow \text{HX} + \text{H}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)に対する理論・実験研究が続々と発表されている. この観点でラジカル・ラジカル反応の詳細な検討は未だされていないが, この反応系は開殻分子を含み, 微細構造レベルで非常に多くの電子状態が存在するため, 同様に非断熱遷移が反応性に大きな影響を与える可能性が高い.

最近, $\text{O}(^3P) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$ において反応速度定数が温度依存性を示す, という実験報告がされた. 活性化障壁のないこの反応はアレニウス則では温度依存がないはずであり, さらにそれ以前の実験でも依存性はないと報告されていたため, これまでの常識を覆す結果が議論になっている. この系に対する理論計算はまだされていない. 本研究では, この反応に対しスピン軌道相互作用による非断熱遷移が反応へ及ぼす影響を考慮し, 理論計算により反応速度定数を求める.

[結果] まず, 高精度電子状態計算により断熱ポテンシャルエネルギー曲面とスピン軌道相互作用項を求め, 次にそれらを用いた反応性量子散乱計算により反応速度定数を求めた. 方法の詳細は当日発表する. 図3に得られた結果と実験値を示す. 計算結果は実験結果と同様に温度依存性を示し, 半定量的な一致も得られた. 古典散乱(capture)計算の結果は量子計算よりも大きい値が得られたが, これは量子干渉による反射が大きく影響していることが詳細な解析の結果分かった. これはラジカル・ラジカル反応において, 一般的に電子励起状態が反応性に影響する非断熱の効果と考えられ, これまでにない新しい知見が得られた.

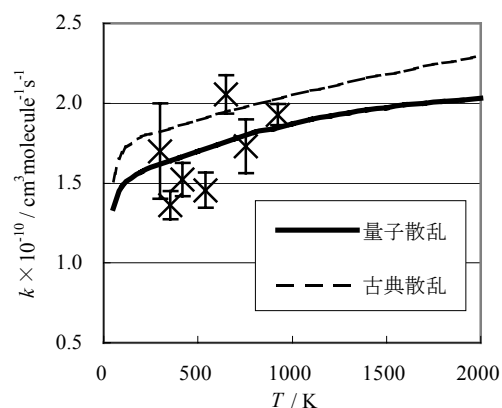


図3. 反応速度定数の温度依存性

投稿論文

1. Direct vibrational self-consistent field method: Applications to H_2O and H_2CO , K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **113**, 1005 (2000).
2. Generation of full-dimensional potential energy surface of intramolecular hydrogen atom transfer in malonaldehyde and tunneling dynamics, K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 10647 (2001).
3. A new analytic form of ab initio potential energy function: An application to H_2O , K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **116**, 3963 (2002).
4. Ab initio potential energy surface for vibrational state calculations of H_2CO , K. Yagi, C. Oyanagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **118**, 1653 (2003).
5. Tunneling splitting in polyatomic molecules: Application to malonaldehyde, G. V. Mil'nikov, K. Yagi, T. Taketsugu, H. Nakamura, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **119**, 10 (2003).
6. Simple and accurate method to evaluate tunneling splitting in polyatomic molecules, G. V. Mil'nikov, K. Yagi, T. Taketsugu, H. Nakamura, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, submitted.
7. The effect of spin-orbit coupling on fast neutral chemical reaction, $\text{O}(^3P) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}$, K. Yagi, T. Takayanagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, submitted.
8. On the calculations of the anharmonic vibrational energy levels for polyatomic systems, K. Yagi, T. Taketsugu, and K. Hirao, in preparation.