

2P40

超球面探索法に基づく高次ポテンシャル関数の構築と振動解析への応用

(東北大院理) 渡辺 暢、前田 理、大野 公一

ywata@mail.tains.tohoku.ac.jp

【序】調和ポテンシャルに基づく振動解析は一般に実測の振動励起エネルギーを過大評価する傾向があるため、経験的なスケール因子を用いて行われるが、倍音、結合音を考慮する場合や、非調和性が振動モードごとに大きく異なる系については解析が困難になる。一方、高精度な振動解析においては、3次や4次の高次項、結合項を考慮する必要があるが、大きな分子ではそれらの非調和項の数が膨大になってしまうので、計算が困難である。しかし、非調和性の強い方向があらかじめわかっているならば、効率的に非調和項を求めることができる。そこで、本研究では、化学反応経路を非調和性の歪みから検出する超球面探索法[1,2]を用いて6次までの非調和項を効率的に計算する手法を開発した。本手法で構築したポテンシャルを用いて多原子分子の振動励起エネルギー、振動子強度を計算し、実測と比較した。

【手法】ポテンシャルの平衡点付近は調和関数によって近似できるが、反応経路に向かう方向では、実際のポテンシャルは下方に歪んでいる。超球面探索法はその歪みを、安定構造を中心とする超球面上の極小として検出し追跡することで、反応経路を効率的に探索できる手法である。本手法で発見した反応経路上でエネルギー計算を行うことで、主要な非調和項を効率的に求める手法を開発した。本研究では、6次の非調和項まで考慮したポテンシャルを用い、振動の波動方程式を数値的に解くことによって、振動励起エネルギーや振動子強度を計算した。

【結果と考察】本手法と高レベルの量子化学計算を組み合わせることで構築した水分子とホルムアルデヒド分子の6次のポテンシャルを用いて振動解析を行った結果を表に示す。数字は各振動モードの励起エネルギーで、水においては倍音、結合音を含めても 9cm^{-1} 程度の誤差で実測を再現した。ホルムアルデヒドについても、実測をよく再現している。本手法は、差分法によって4次の非調和項を求めるよりも少ない計算コストで6次の非調和項を求めることができる。したがって、振動スペクトルのシミュレーションを効率的に精度よく行えることがわかった。

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

[2] S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A **109**, 5742 (2005).

表. 本手法で構築したポテンシャルを用いた水とホルムアルデヒド分子の振動数計算の結果。数字は各振動モードの励起エネルギー(cm^{-1})で、()内は実測との誤差の絶対値、MADはその平均値(mean absolute deviation)

H ₂ O	This Work	Expt.	HCHO	This Work	Expt.
ν_1	3658 (1)	3657	ν_1	2777 (5)	2782
ν_2	1597 (2)	1595	ν_2	1746 (0)	1746
ν_3	3754 (2)	3756	ν_3	1506 (6)	1500
1_2	7209 (8)	7201	ν_4	1163 (4)	1167
2_2	3152 (0)	3152	ν_5	2835 (8)	2843
3_2	7453 (8)	7445	ν_6	1249 (1)	1250
$1_1 2_1$	5233 (2)	5235	MAD	4.0	
$2_1 3_1$	5317 (14)	5331			
$1_1 3_1$	7264 (14)	7250			
MAD	5.7				