

分子軌道の節面数計数によるキャラクタリゼーション

○武田 直也¹, 秦野 やす世¹, 山本 茂義²

¹ 中京大学 情報科学研究科(〒470-0393 愛知県豊田市貝津町床立 101),

² 中京大学 国際教養学部(〒466-8666 愛知県名古屋市昭和区八事本町 101-2)

1. 緒言

波動関数の節面の数は波動関数の性格付けを行う上で非常に重要な働きをする。例えば1次元の調和振動子の波動関数においては、節面数は量子数に等しい。一般の3次元のポテンシャルでは、1次元で見られる単純な関係は保証されないが、節面 (Nodal Surface: NS) の数が重要な数値である点は変わらない。

我々は、節領域数を数値的に求める方法及び、節面数を数えるアルゴリズムを前回発表した[1]。今回は、さらにアルゴリズムを改良してさまざまな基底関数、分子の幾何構造の変化にも対応できるようにした。以下では節面数計数のアルゴリズムの概要を述べ、ホルムアルデヒド (CH_2O) の例を与える。

2. 節面数計数アルゴリズムの拡張

分子量の増加に伴い、節面の形状が多様化するため、様々な位置から節点 (零点集合) を取得したい。そして面の識別を正しく行うために、面の連結を確認するアルゴリズムを追加する。

2.1 直線探索アルゴリズム[1]

多原子分子の節面を確実に計数するために、分子を構成する各原子核の位置から直線探索を行うことにより原子核付近を重点的に探索する。

2.2 曲面識別アルゴリズム[1]

探索開始地点の増加に伴い、零点集合が多量になる。そのため、1つの面ごとに識別していくこととする。曲面の識別を行う際に、零点集合から1つ基準点を選び出す。基準点からの最短距離を取る零点を零点集合から探し、基準点と最短距離の点が同一面かどうかを法線ベクトル同士の内

積と距離を用いて識別する。識別後、同一面なら最短距離の点を基準点とし、面に属する点が見つからなくなるまで繰り返す。もし同一面が見つからないときは、どの面にも属していない点を新しい面の基準点として同様の識別を繰り返す。

2.3 連結アルゴリズム

面の識別アルゴリズムだけではすべての零点を面ごとに確実に識別することが不可能なため、複数に分かれた面を、連結アルゴリズムを用いて同一面か識別する。連結は、2つの面の最短距離を取る点を始点と終点とし、少しずつ始点から終点方向へ移動しながら零点を探索する。見つけた零点が直前の値と同一面であるかどうかを法線成分を基準にして確かめる。終点までたどり着いたとき、同一面とし、規定回数繰り返してたどり着かなかったとき、または同一面の認識ができなかったとき異なる面とする。この連結アルゴリズムにより確実に同一面を見つけ、最終的な節面数を導き出すことができる。

3. 軌道関数の節と禁制区域

分子軌道計算においては、量子力学の通念からは受け入れ難い節面が実は頻繁に出現する。これを「人工的な節面」(nodal artefact) と呼び、これを除去するための処方について述べる。

3.1 原子軌道関数の節

水素原子の厳密解では、1s 軌道は節をもたず、2s は 1 個、3s は 2 個の節をもつことがよく知られている。2 個以上の電子をもつ原子軌道関数については、STF (Slater-type function) または GTF (Gaussian-type function) の線型結合で近似して展開係数を数値的に求めることが行われる。たとえ

ば、He 原子の 1s 軌道を (5111) 基底[2]を用いたとき、水素原子厳密解と同様に節をもたない。しかし Li 原子の場合に、(7211) 基底[2]で 1s, 2s 軌道を表すと、軌道関数の形状は図 3.1 のようになる。図 3.1 では、実線が 1s, 破線が 2s を表す。2s に 1 つの節があるのは水素原子と同様である。しかしながら、通常予想に反して、1s 軌道関数にも図 3.1(b)の拡大図に示されるように、原点から 6.8 au の距離のところに節が生ずる。2s の節は 0.83 au のところであるので、1s の節はその外側にあることが分かる。

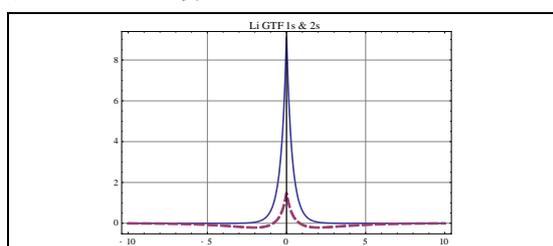


図 3.1(a) Li 1s,2s 軌道の動径成分

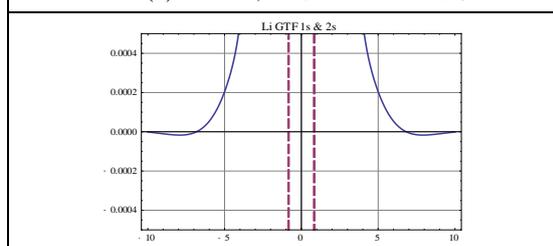


図 3.1(b) Li 1s,2s 軌道の動径成分の拡大図

このことは波動関数の性質についての通念からは受け入れがたい現象である。亜鉛原子の場合でも人工的な節面が生じることを確認した。

分子軌道法では、原子軌道の線型結合、即ち LCAO (linear combination of atomic orbitals) が通常用いられる。実は、人工的な節面は LCAO 故に生じる普遍的な現象なのである。

3.2 禁制区域 (forbidden zone)

節面を考える上で、基底関数の線型結合で軌道関数を表現する際の人工的な節を除去する方法を提案する。軌道関数は全エネルギーが最小になるように決められるので、軌道関数値の小さなところ (裾野) はエネルギーへの寄与が小さいという考えを基礎とする。軌道関数の基底となる関数にもエネルギー状態を正しく記述するための守

備範囲があると仮定する。分子を構成する各原子の位置に置く基底関数の各 AO の守備範囲として、電子数の大部分 (ここでは 98.5%) が含まれる範囲までとし、その外側は守備範囲でない「禁制区域」と呼ぶ。零点探索を禁ずる区域という意味である。

4. CH₂O の実験結果

CH₂O を基底関数 cc-pVDZ を用いた RHF で計算を行い、基底状態 (GR) と遷移状態 (TS) [3] の節面数を計数した。また推移を見るために、中間の状態 (IRCr) と遷移状態を過ぎた状態 (IRCp) での計数結果を表 1 に示す。表中の値 NS(p,s) で p は平面数, s は曲面数を示す。

表 1 CH₂O の節面数

MO	GR	IRCr	TS	IRCp
3	NS(0,2)	NS(0,2)	NS(0,2)	NS(0,2)
4	NS(0,2)	NS(0,2)	NS(0,2)	NS(0,2)
5	NS(1,0)	NS(0,1)	NS(0,1)	NS(0,1)
6	NS(0,1)	NS(0,1)	NS(0,1)	NS(1,0)
7	NS(1,0)	NS(1,0)	NS(1,0)	NS(0,1)
8	NS(1,1)	NS(0,1)	NS(0,1)	NS(0,2)
9	NS(1,1)	NS(1,1)	NS(1,1)	NS(1,1)
10	NS(0,2)	NS(0,2)	NS(0,1)	NS(0,1)
11	NS(1,1)	NS(0,1)	NS(0,2)	NS(0,2)
12	NS(0,3)	NS(0,2)	NS(0,2)	NS(0,2)

5. 結言

分子軌道の節面数計数を行うためにアルゴリズムの拡張を行った。幾何構造が変化していく過程の節面数計数にも成功した。本方法は分子軌道の分類や性格付けに利用できる。

【参考文献】

- [1] 武田, 秦野, 山本, 日本コンピュータ化学会 2013 春季年会講演予稿集 2P03, 70 (2013).
- [2] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Chem. Phys. Lett.* **481**, 229 (2009).
- [3] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **90**, 3629 (1989).