

原子・分子軌道の節面の解析的計数法

○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 愛知県名古屋市中区八事本町 101-2)

【 I. 諸言 】

波動関数の節面の数は波動関数の性格付けを行う上で重要である。例えば 1 次元の調和振動子の波動関数において、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[1, 2], 節面数が重要な数値である点是不会変わらない。また分子軌道(MO)は、結合性、反結合性、非結合性に分類されるが、これらは節面数と関連づけられる。しかしながら、実際の分子軌道計算において節面数を数えたり、節面数を用いて分子軌道を分類する場面は多くはなかった。理由の 1 つは計数が容易でない点である。節領域数を数値的に求める方法[3]は既に我々は開発し公表もしてある。本研究では解析的に節面数を求める手法を開発する。同時に、節面によって分割される節領域を視覚化するプログラムも開発する。以下では節面計数のアルゴリズムの概要を述べ、亜鉛原子(Zn)、水分子(H₂O)への適用例を示す。

【 II. 節面計数アルゴリズム 】

まず節点の集合を算出し、次にこれらの点(以後、零点集合と呼ぶ)が張る面を識別する。以下に 2 段階のアルゴリズムを説明する。

【 (A) 直線探索アルゴリズム 】

節面を探索するために、図 1 のような極座標空間を考える。節点 P を見つけるために、角度 θ , ϕ を変化させる。距離 r を徐々に増加させて全領域の零点を探索する。高精度で零点を得るためにニュートン法を用いる。

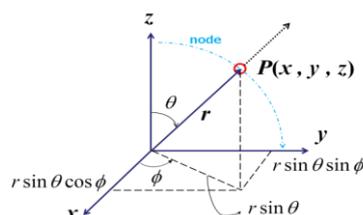


図 1 直線探索アルゴリズム

【 (B) 面の識別アルゴリズム 】

求めた零点集合が複数の曲面を表現している場合があり、異なる曲面を識別する必要がある。そのため面を識別するために、2 つのアルゴリズムを用いる。1 つ目は、零点集合から平面を抜き出す平面認識アルゴリズムである。2 つ目は零点集合がどのような面であるかを認識する、曲面認識アルゴリズムである。

【 (i) 平面認識アルゴリズム 】

- (1) 異なる面候補の探索：探索中に θ , ϕ が同一で異なる r の点を異なる面の候補とする。
- (2) 同一法線の探索：候補点を用いて、零点集合から同一の単位法線を持つものを抽出する。
- (3) 平面方程式の作成：同一法線を持つ場合、3 つの候補点で平面の方程式を作成する。他の候補点でこの方程式を満たすかを確認する。
- (4) 平面の抽出：平面の方程式が存在する場合、零点集合を方程式に適用させ成立した点を平面の点として保存する。

【 (ii) 曲面認識アルゴリズム 】

平面を取り除いた零点集合(曲面上)を用いて曲面の識別を行う。2 つの認識方法を組み合わせることで識別条件を決定する。

- (1) 平面が存在しない場合：接ベクトルを用いた識別法かつ内積を用いた識別法。

(2) 平面が存在する場合：接ベクトルを用いた識別法または内積の絶対値を用いた識別法。以下に2つの認識アルゴリズムを説明する。

【 (a) 接ベクトルを用いた識別法 】

2点の座標ベクトル(A_1, A_2)と単位法線ベクトル(N_1, N_2)を用いて、2つの組(A_1, N_1), (A_2, N_2)の距離を、 $d(A_1, A_2) = \|A_1 - A_2\| + \|N_1 \times N_2\|$ で表す。

d の値が0に近いほど、同じ面をとる可能性が高くなる。図2を例とすると、

$$d(P1, P3) = \|d1\| + K \|n1 \times n3\| = 0.7 + 0.2 = 0.9$$

$$d(P2, P3) = \|d2\| + K \|n2 \times n3\| = 1.0 + 0.8 = 1.8$$

$d(P1, P3)$ と $d(P2, P3)$ を比べて小さい値を取得する。 d は最大2としているため、 $d(P1, P3)$ が1.4よりも小さいなら同じ面の可能性が高いとする。

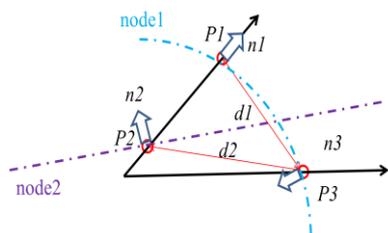


図2 外積と距離

【 (b) 内積を用いた識別法 】

法線の内積を求めることにより、2つ法線が同じ方向を向いているかどうかを確認する。また距離の大小によって、法線が等しくても異なる面である可能性を考える。距離が探索間隔である0.2以下であり、内積が0.65以上のときに同一面の可能性が高いとする。

【 III. 亜鉛原子への試行例 】

Znを基底関数(3333/33/3) [4]でRHF計算したときの軌道関数の節面探索の例を示す。

(1) Znの7番目の軌道($3p_z$)における零点集合は図3のような点である。

(2) 平面認識アルゴリズムを行い、平面の方程式により図4のようにyz平面が抽出される。

(3) 曲面認識アルゴリズムを適用し、図5のように曲面を抽出する。

(4) 結果は図6のように平面と曲面の2つの節面からなる軌道である。

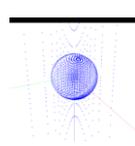


図3 探索の結果

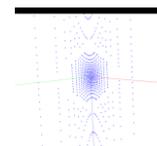


図4 平面の抽出

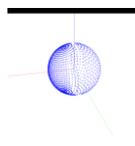


図5 曲面の抽出

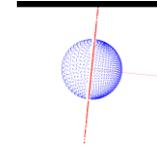


図6 Znの節面

【 IV. 水分子への試行例 】

H_2O を基底関数(7211/4111/5111)[5]でRHF計算したときの8番目の分子軌道($3b_2$)の例を示す。零点探索を行い、平面と曲面が抽出される。結果として図7のような2つの節面を持つ軌道となる。軌道計算にはGAMESSを使用した。

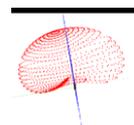


図7 H_2O の節面

【 V. 結論 】

分子軌道の節面数を数え上げるプログラムを開発し、適用例を示した。節面数は座標軸の取り方に依存しないトポロジカルな量であり、点群による分類が有効でない場合にも適用できる可能性があり、可用性が高い。現状では凹曲面の識別に課題を残しているが、分子軌道の分類や性格付けに本アルゴリズムが使えることを報告する。

助言をいただきました南山大学の杉浦洋教授に感謝致します。

【 参考文献 】

[1] 高塚和夫, 「化学結合論入門」, 東京大学出版会, 2007, 150-151.
 [2] E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4870 (1975).
 [3] Y. Hatano, S. Yamamoto, and H. Tatewaki, *J. Comp. Chem.*, **26**, 326 (2004).
 [4] S. Huzinaga et al., "Gaussian basis sets for molecular calculations", 1984, Elsevier.
 [5] T. Koga, H. Tatewaki, and T. Shimazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 473 (2000).