

振動 SCF を参照とした擬縮退摂動論の開発 — Fermi 共鳴への応用

(東大院工*・フロリダ大化学**) ○八木清,* 平田聡,** 平尾公彦*

【序】 振動状態の共鳴は分子スペクトル、エネルギー移動、内部転換そして反応ダイナミクスに大きな影響を及ぼす[1]. 振動共鳴は初期のゼロ次状態が他の状態と擬縮退するときに引き起こされる. 例えば、水素原子を含む伸縮振動と変角振動は典型的に 3000 cm^{-1} と 1500 cm^{-1} 付近の振動数を持ち、 $\nu_{\text{stretch}} \cong 2\nu_{\text{bend}}$ あるいは $\nu_{\text{stretch}} \cong \nu_{\text{bend}} + \nu'_{\text{bend}}$ となる共鳴条件を満たす時に強く混ざる. この 2:1 の共鳴は Fermi 共鳴として知られており、振動スペクトルで頻繁に観測される. 一般には、分子が大きくなり振動エネルギー準位が高くなると、振動状態の状態密度は指数関数的に増加し偶然縮退が出現し易くなるため、様々なタイプの共鳴状態が支配的となる. 振動状態の共鳴は、モード間の速いエネルギー移動を示唆しており、従って分子の動的振る舞いに大きな影響を及ぼす.

分子振動の共鳴状態には 2 種類の相互作用が関与し、それをバランスよく記述することが理論的に求められる. 一つは擬縮退しているゼロ次振動状態、 $\{P_n\}$ 、同士の強い結合である. 明らかに、これは配置間相互作用法 (CI) により扱うのが妥当であり、 $\{P_n\}$ で構成される空間 (P 空間) での CI 計算は定性的に正しい波動関数を与える. しかし、定量的な精度を得るには、もう一つの相互作用、 P 空間の補空間 (Q 空間) を通した相互作用を考慮することが必要不可欠である. 一般的に P_n が Q 空間を構成する 1 つの状態から受ける影響は大きくないが、その状態数が莫大であるため、全体として無視できない相互作用となる. 特に、分子の大きさと共にその重要性が増すことに注意が必要である. 電子状態理論での慣習にならい、前者を静的相関、後者を動的相関と呼ぶ.

上記の物理的描像を踏まえれば、静的相関を CI で扱い、動的相関を摂動論 (PT) で扱うのは自然な発想である. 本研究では、CI と PT を組み合わせる一般的な理論である擬縮退摂動論 (QDPT) [2] を振動問題へ適用する. 振動 QDPT 法を確立し、強い Fermi 共鳴が起こることで知られている CO_2 , H_2CO , C_6H_6 に対する応用計算を行う.

【方法】 QDPT では、解が分かっているゼロ次ハミルトニアン (H_0) を仮定し、擬縮退している状態の組により P 空間を、その補空間として Q 空間を定義する. 時間に依存しない Schrödinger 方程式を書き換えることで、一般 Bloch 方程式と有効ハミルトニアンが導出される. 2 次までの摂動展開で有効ハミルトニアンの行列要素は、

$$\langle P_m | \hat{H}_{\text{eff}}^{(0+1)} | P_n \rangle = \langle P_m | \hat{H} | P_n \rangle, \quad (1)$$

$$\langle P_m | \hat{H}_{\text{eff}}^{(2)} | P_n \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\langle P_m | \hat{V} | Q_k \rangle \langle Q_k | \hat{V} | P_n \rangle}{E_{P_n}^{(0)} - E_{Q_k}^{(0)}} + \frac{\langle P_m | \hat{V} | Q_k \rangle \langle Q_k | \hat{V} | P_n \rangle}{E_{P_m}^{(0)} - E_{Q_k}^{(0)}} \right), \quad (2)$$

と与えられる. 有効ハミルトニアン $\hat{H}_{\text{eff}}^{(0+1)} + \hat{H}_{\text{eff}}^{(2)}$ を対角化することで、擬縮退している状態の波動関数とエネルギーが得られる. 式(1)のように、一次摂動は P 空間での CI であり、静的相関のみを取り込む. Q 空間を通した動的相関は、式(2)のように、二次摂動で始めて考慮される. 2 次の QDPT(QDPT2)は静的・動的相関をバランスよく記述することを可能にする.

QDPT を振動問題へ適用するうえで実際上の問題は、ゼロ次ハミルトニアン、 P 空間および Q 空間をどのように設計するかである。本研究では振動 SCF(VSCF)解をゼロ次とする。VSCF は変分的に最適な 1 モード関数を決定する。1 モード関数は平均場を通してある程度非調和性を取り込んでいるため、例えば調和振動子波動関数よりもよい出発点となる。このゼロ次ハミルトニアンの選択は Gamess に実装されている VMP2(cc-VSCF)法と同じであり、従って擬縮退がない場合、QDPT2 は VMP2 になる。また、振動ハミルトニアンは基準座標により表現され、一般的な形をしているため、多原子分子にそのまま適用できる。 P/Q 空間の設計は計算機負荷を決定する技術的に最も重要な部分であるが、我々はこれに対し効率的なアルゴリズムを考案した。詳細は当日述べる。

【結果】 CO_2 と H_2CO はフェルミ共鳴を示す典型例としてよく知られている。 CO_2 の対称伸縮(ν_1)と変角の倍音($2\nu_2^0$)、 H_2CO の逆対称伸縮(ν_5)と CH_2 変角と CH_2 rock の結合音($\nu_3\nu_6$)は強く混ざる。これらにさらに量子数が入った Fermi polyad (図 1) に対する振動状態計算を行った。QDPT2 は参照となる VCI 計算の結果を平均誤差 1.4 cm^{-1} (CO_2) と 7.1 cm^{-1} (H_2CO) で高精度に再現しながら、74 倍 (CO_2) と 366 倍 (H_2CO) の高速化を達成した。実験値からの平均誤差は 9.6 cm^{-1} (CO_2) と 8.3 cm^{-1} (H_2CO) と得られた。

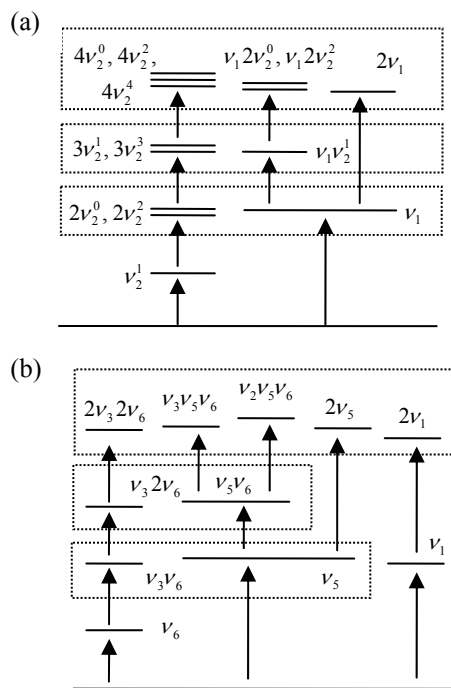


図 1. Fermi polyad 構造. (a) CO_2 , (b) H_2CO .

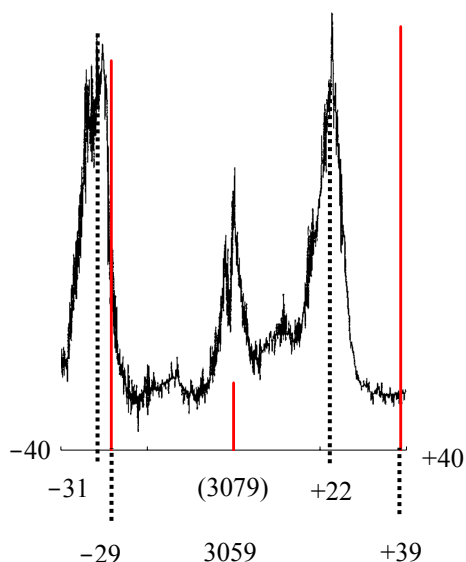


図 2. ベンゼンの ν_{12} 付近の実験スペクトルと QDPT2 による計算値の比較。

ベンゼンの CH 伸縮振動 [$\nu_{12}(E_{1u})$] は $\nu_{13} + \nu_{16}$ 及び $\nu_2 + \nu_{13} + \nu_{18}$ と強く混ざり、 ν_{12} の付近には対応する 3 本のピークが現れることが知られている [3]。図 2 に実験のスペクトルと QDPT2 による計算値を比較する。ポテンシャル曲面の精度が不十分であるため、ピーク位置に $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ほどの誤差があるものの、相対的な位置や高さは十分な精度で実験を再現した。

【参考文献】

1. T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, 1996.
2. I. Lindgren and J. Morrison, in *Atomic Many-Body Theory*, (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Chap. 9.
3. M. Scotoni, A. Boschetti, N. Oberhofer, and D. Bassi, *J. Chem. Phys.* **94**, 971 (1991).