

3P121

多極小、解離型ポテンシャルを持つ分子の精密振動解析

(首都大院・理工) ○間宮 正輝, 岩瀬 響, 北山 清章, 橋本 健朗

Precise vibrational analysis of multi-minima and dissociative systems

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Masaki Mamiya, Hibiki Iwase, Kiyooki Kitayama,

Kenro Hashimoto

【序】 Van der Waals 錯体、クラスターや振動で活性化する分子は、分子科学の重要な研究対象である。電子・振動スペクトルの構造から分子構造や反応の知見が得られるが、自由度数の多さや、多極小、前期解離など複雑なポテンシャルエネルギー面(PES)が主な原因で、高精度な振動解析や予測は難しい。そこで、振動 SCF 法(VSCF)と、Fourier-Grid-Hamiltonian (FGH) 法あるいは FGH-Hartree 法を組み合わせた分割統治型振動計算法による問題解決を試みている。

【方法】 VSCF では、全振動波動関数を単モード関数の Hartree 積 (式 1) で近似し、モードごとのシュレーディンガー方程式 (式 2) に分けて解く。各モードの Hamiltonian に他モードの波動関数から求まる実効ポテンシャルが現れるので、SCF を行う。CI, MP n などにも展開できる。

$$\Psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \prod_{I=1}^N \varphi_{n_I}(\xi_I) \quad (\text{式 1})$$

$$\left[\hat{T}(\xi_1) + \hat{V}_1(\xi_1) + \left\langle \prod_{\substack{K=1 \\ K \neq I}}^N \varphi(\xi_K) \middle| \hat{V}_2(\xi_1 \dots \xi_N) \middle| \prod_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \varphi(\xi_J) \right\rangle \right] \varphi(\xi_1) = \varepsilon_I \varphi(\xi_1) \quad (\text{式 2})$$

通常単モード関数は、大域的関数である調和振動子の波動関数(HOB)で展開する。波動関数の成分が解るので実験スペクトルの解釈がしやすい反面、多極小 PES や高振動励起状態の問題への適用は難しい。FGH は、格子点や小領域に局在化した基底関数を置いて数値的にシュレーディンガー方程式を解く方法の一つで、基底に Dirac の Delta 関数(DDF)を用いる。多極小や高振動準位も解けるが、高精度化には格子点数を多くとる必要がある。単純法では 3 次元が実用的な限界と思われるが、Hartree 積の近似を使えば FGH で扱える自由度を大きくできる。

そこで、PES を基準座標の多項式で近似し、他モードとの結合や非調和性が小さいモードには VSCF/HOB、ポテンシャル曲面が複雑なモードには FGH-Hartree 法を用いた。VSCF/HOB 法で、ハミルトニアン行列要素計算は、Hermite 多項式の漸化式を用いて精密化と高速化を図った。

単純な N_f (自由度数)次元の FGH では、1 自由度あたり格子数(N_G)の N_f 乗個($N_G^{N_f}$)の PES データを要し、4 次元以上ではこの回数電子状態計算を行うことすら現実的でない。たとえ $N_G^{N_f}$ 個のデータが用意できても実効ポテンシャルの計算に要するコストは $O(N_f \times N_G^{N_f})$ となり、 NH_3 ($N_f=6$)で N_G がわずか 31 でも 6×31^6 に達する。これに対し予め PES が項数 N_t 個の式で表されていると、対応するコストは $O(N_f \times N_t \times N_G)$ とできることを見出して、高速計算に活かした。

【結果】 初めに H_2O で Hartree 積による近似の効果、VSCF と FGH-Hartree の精度を検討した結果を示す。PES は MP4/aug-cc-pVTZ のエネルギーを、安定構造を原点とし基準座標で 3 モー

	調和	VSCF0 ^a	VSCF	ΔVSCF	FGH-H ^b	FGH-CI ^c	3DFGH ^d	実験値
v1	3794	3711	3688	3677	3695	3623	3628	3657
v2	1638	1625	1581	1577	1581	1574	1573	1595
v3	3910	4003	3856	3745	3889	3740	3755	3756

^a各モードの高次項のみ考慮. ^bFGH-Hartree 法. ^c配置数は 10³. ^d3 次元 FGH 法

ド交差まで考慮し 6 次の関数で近似した。表 1 に基本振動数の計算結果を示した。3DFGH は、31³個の格子点を使って 3 次元 FGH 法でまともに解いた結果で、実験値とよく一致している。

VSCF では、各モード 10 個の HOB 基底を用いた。VSCF0 はモードごとに高次項 (非調和性) のみ考慮し 1 回の対角化で計算した結果である。VSCF0 から VSCF への変化が、交差項の効果によるものである。非対称伸縮の振動数が VSCF0 で調和より高くなり、VSCF で下がる。対称伸縮と変角振動の非調和性のため OH 距離の期待値は PES 極小の値より長く、伸びた位置での非対称伸縮の PES の曲率が小さくなるのが、実効ポテンシャルを通じて現れている。ΔVSCF は励起準位で最適化したエネルギーを用いて計算した振動数で、実験値と約 1%の誤差に収まっている。

FGH-Hartree では各モードに 125 点の格子点を取った。VSCF と FGH-Hartree はほぼ同じ結果を与える。CI で非対称伸縮の振動数が大幅に改善され、3D-FGH や実験値とよく一致した。

次に NH₃ の傘反転を考慮して、二極小問題に取り組んだ。PES は遷移状態を原点として、MP2/aug-cc-pVDZ のエネルギーを基準座標の最大 14 次の関数で表した。2 モードの交差項は取り込んだが、3 モード以上の交差は全て無視した。表 2 に傘反転モードの (v2) の振動数を倍音まで含めて、また他のモードは基本振動数を示した。FGH-Hartree と CI は各モード 125 点の格子点を用いた。また CI で考慮した配置は傘反転に 9、残りは各モード 3 の合計 9×3⁵である。PES の精度から 1cm⁻¹以下を議論できないが、FGH-Hartree でもv2 のトンネル分裂を出すことができる。FGH-CI で値も大幅に改善される。他のモードの基本振動数も含めて絶対値の実験との一致は満足できるものではないが、主な原因は PES にあるので、現在改良に取り組んでいる。表 2 の Hybrid は、原点で PES が極大になっている傘反転の 1 モードのみを FGH で扱い、他のモードには HOB を用いた VSCF の結果である。HOB は安定構造ではなく、遷移状態での調和振動子の波動関数を用いている。比較対象は FGH-Hartree で、互いに似た結果となっており、さらに CI で比較するためプログラム開発を進めている。

v2	実験値	FGH-H	FGH-CI	Hybrid		実験値	FGH-H	FGH-CI	Hybrid	
0-	0.66	1.24	1.98	1.20		v1	3336	3283	3216	3280
1+	932.24	1355	983	1360						
1-	968.08	1365	1049	1366		v4	3444	3709	3625	3640
2+	1597.4	2496	1730	2501						
2-	1910	2617	2289	2571		v5	1628	1454	1430	1453