

多極小ポテンシャルを考慮した精密振動解析法・プログラムの開発

(首都大学東京) ○岩瀬響、北山清章、間宮正輝、橋本健朗

Developing theory and program of precise vibrational analysis for the systems with multi-minima on the potential energy surface

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

【序】近年、非調和振動解析の理論とプログラムは急速に発達しているが、多極小ポテンシャル、大振幅振動、高励起状態の取り扱いはまだ困難である。近似ハミルトニアンを作り有限要素法などでシュレーディンガー方程式を数値的に解く方法もあるが、分子ごとの工夫が必要となり、結合を考慮できるモード数も計算量の増大のために現実的には3モードまでに限られる。本研究では、単モード関数の積で全振動波動関数を近似し実効ポテンシャルを通じて全モード間の相互作用を取り込む VSCF-VCI 法に基づきつつ、基底関数と座標の改良で問題解決に取り組んだ。

【方法】(基底関数) VSCF-VCI 法では、通常一つの極小での調和振動子の波動関数の線形結合で単モード関数を近似する。複数極小に渡る波動関数、高励起状態の波動関数の記述には、局所的に広がる基底関数が望まれる。我々は、DVR 基底を採用した。

(座標) 一般に、分子の振動変位を原子座標の変位の直交変換である基準座標で近似する。

$$Q_k \cong \sum_{i=1}^N \sum_{a=x,y,z} L_{ai,k} \sqrt{m_i} \Delta a_i \equiv Q_k^{(1)}, \quad \sum_{i=1}^N \sum_{a=x,y,z} L_{ai,k} L_{ai,l} = \delta_{kl} \quad (1)$$

Q_k は振動の内部座標、 k は振動を表す添え字、 N は総原子数、 i は原子の添え字、 m_i は i 番の原子の質量、 a は直交座標系の軸を表す添え字である。対角化された慣性モーメントテンソルを用いれば、回転の内部座標も平衡構造近傍では、次式の直交座標で近似できる。

$$R_\alpha \cong \frac{1}{\sqrt{I_{\alpha\alpha}^{eq}}} \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \beta_i^{eq} \sqrt{m_i} \Delta \gamma_i \equiv R_\alpha^{(1)} \quad (2)$$

$I_{\alpha\alpha}^{eq}$ は平衡構造での慣性モーメントテンソル、 β_i^{eq} は平衡構造の i 番の原子の位置、 α, β, γ は慣性主軸を表す添え字、 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ は完全反対称テンソルである。非調和性の強い大振幅振動や高励起状態では、平均構造がポテンシャルの平衡構造から大きくずれ上述の座標は適切でなくなる。我々は振動の内部座標に含まれる回転の変位の非線形結合を、次式で考慮しこの問題を克服した。

$$Q_k \cong Q_k^{(1)} + \sum_{l=1}^{3N-6} \sum_{\alpha=a,b,c} \frac{\partial^2 Q_k}{\partial Q_l^{(1)} \partial R_\alpha^{(1)}} \Big|_{eq} Q_l^{(1)} R_\alpha^{(1)} \quad (3)$$

回転の変位を $R_\alpha^{(1)} \cong 0$ と近似する事で、従来の振動解析と同様に振動の基準座標を変数にする事が

出来るが、振動のハミルトニアンは、補正項を加えて次のように修正される。

$$\begin{aligned} \hat{H}_{vib} \cong & \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + V \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n=1}^{3N-6} \left(\sum_{\alpha=a,b,c} \frac{\partial^2 Q_k}{\partial Q_m^{(1)} \partial R_\alpha^{(1)}} \bigg|_{eq} \frac{\partial^2 Q_l}{\partial Q_n^{(1)} \partial R_\alpha^{(1)}} \bigg|_{eq} \right) Q_m P_k Q_n P_l \end{aligned} \quad (4)$$

P_k 及び Q_k とは調和振動子近似での運動量演算子と位置演算子、 V は非調和ポテンシャルである。

展開係数を数値微分で求めることで、分子に依存せずに内部座標を得ることが出来る。分子を平衡構造から基準座標軸上で微小変化させた構造における内部座標を次のように展開する。

$$Q_{k(0 \pm \Delta Q_i^{(1)})} \cong \sum_{m=1}^{3N-6} c_{km}^{\pm \Delta Q_i^{(1)}} Q_m^{(1)} + \sum_{\alpha=a,b,c} c_{k\alpha}^{\pm \Delta Q_i^{(1)}} R_\alpha^{(1)} \quad (5)$$

これを用い、中央差分近似によって内部座標の高次展開係数を得ることが出来る。

【結果と考察】開発した方法を H_3O^+ 分子イオンに適用した結果と、従来の振動解析に DVR 基底を用いた結果を表 1 に示した。ポテンシャルは MP2/aug-cc-pvtz で計算した力の定数行列から数値微分で得た四次テイラー展開の関数を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態に取った。従来法では、傘反転振動のトンネル分裂を再現出来ない。また、e1 モードの振動数が変角、伸縮とも大きく過小評価される。内部座標を補正する事により、これらの問題は解決された。実験値との相対誤差は ν_2 の 1+ の振動数を除いて 5% 以内となった。

今回の VCI の結果を詳しく見ると、O-H 伸縮(a1)の振動数を約 100 cm^{-1} 過大評価している。ポテンシャルの展開次数の不足、O-H が伸びた構造での電子状態計算精度の不足が原因と考えられる。また O-H 伸縮とのモード結合がある ν_3 及び ν_2 の 1+ の振動数もやや高くなっている。一方、平均構造を取ると O-H 結合長が短く評価される為、傘反転及び変角の運動量が小さくなり、 ν_2 の 1- と ν_4 の振動数がやや低く計算されている。

表 1. H_3O^+ 分子イオンの振動数(cm^{-1})

v2	v4	v1	v3	実験	従来法		内部座標補正	
					V-SCF	V-CI	V-SCF	V-CI
						SDT		SDT
0-	0	0	0	56	874	808	83	59
1+	0	0	0	526	1253	936	325	567
1-	0	0	0	954	2940	2735	1391	933
0+	1	0	0	1626	1582	1557	1616	1625
				1639	1585	1559	1618	1630
0+	0	1	0	3390	3429	3498	3444	3506
0-	0	1	0	3491	4303	4230	3527	3593
0+	0	0	1	3519	3550	3373	3661	3595
				3536	3588	3410	3693	3608

左四列は振動量子数を表す。 ν_2 は傘反転振動、 ν_4 は O-H 変角、 ν_1 は O-H 伸縮(a1)、 ν_3 は O-H 伸縮(e1)。