

(お茶大院人間文化・東大院工*) ○小柳ちか子、八木清*、武次徹也、平尾公彦*

【序】振動励起状態の分子は、解離、異性化、新たな化学種の生成など様々な反応過程において重要な役割を果たすと考えられ、反応ダイナミックスのメカニズムを解明する上で、高振動エネルギー準位を高精度に予測する手法を確立することは重要な意義を持つ。Bowman は、多原子分子の振動波動関数として各基準座標の関数 (モード関数) の積の形を仮定し、変分原理を適用することによって各モード関数を決定する振動 SCF (VSCF) 法を提案した。

$$\text{VSCF 波動関数} \quad \Psi_v^{\text{VSCF}}(Q_1, \dots, Q_f) = \prod_{i=1}^f \phi_{n_i}^{(i)}(Q_i)$$

$v = (n_1, \dots, n_f)$: 振動量子数の組

$$\text{VSCF 方程式} \quad \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \left\langle \prod_{j \neq i} \phi_{n_j}^{(j)} \middle| V(\mathbf{Q}) + T_{\text{CW}}(\mathbf{Q}) \middle| \prod_{j \neq i} \phi_{n_j}^{(j)} \right\rangle \right] \phi_{n_i}^{(i)}(Q_i) = \varepsilon_{n_i} \phi_{n_i}^{(i)}(Q_i)$$

V : ポテンシャルエネルギー T_{CW} : コリオリ結合項

さらに振動波動関数を VSCF 波動関数の線形結合で表す振動 CI (VCI) 法を適用すれば、実験値と比較しうる定量的な結果を得ることができる。これら振動準位の計算結果は、ポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{Q})$ の信頼性が直接反映される。VSCF 方程式を解くのに必要な求積点の数は原子数とともに増えると急激に増加するため、全ての求積点で電子状態計算を行う Direct VSCF 法はせいぜい 4 原子分子までしか適用することはできない。そこで、より一般の多原子分子に対し、高精度なポテンシャル関数 (PEF) を作成する手法が望まれている。従来の振動準位の計算には平衡点における基準座標の 4 次テイラー展開 (QFF) が用いられることが多かったが、QFF はモード間カップリングの強い座標に関係する振動準位を定量的に再現できない場合があることが最近指摘されている。我々は、局所ポテンシャル関数に、4 次テイラー展開を用いた修正 Shepard 内挿 (MSI) 法による MSI-PEF を提案し、H₂O^a、H₂CO^b に対してその有効性を示してきた。本研究では、CH₄ に対して QFF および MSI-PEF を作成して振動準位計算を行い、実験値との比較を通して PEF の精度を議論する。

【理論・方法】MSI-PEF は、座標空間により選ばれたいくつかの参照点における局所 PEF を内挿することにより得られる。

$$V(\mathbf{Q}) = \sum_{n=1}^K W_n(\mathbf{Q}) \times V_n(\mathbf{Q})$$

ここで $W_n(\mathbf{Q})$ は参照点 n に対する重み関数、 $V_n(\mathbf{Q})$ は局所 PEF、 K は参照点の総数である。本研究では、局所 PEF として 4 次テイラー展開を用いる。

$$V_n(\mathbf{Q}) = V_0^{(n)} + \sum_{i=1}^f g_i^{(n)}(Q_i - Q_i^{(n)}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^f h_{ij}^{(n)}(Q_i - Q_i^{(n)})(Q_j - Q_j^{(n)})$$

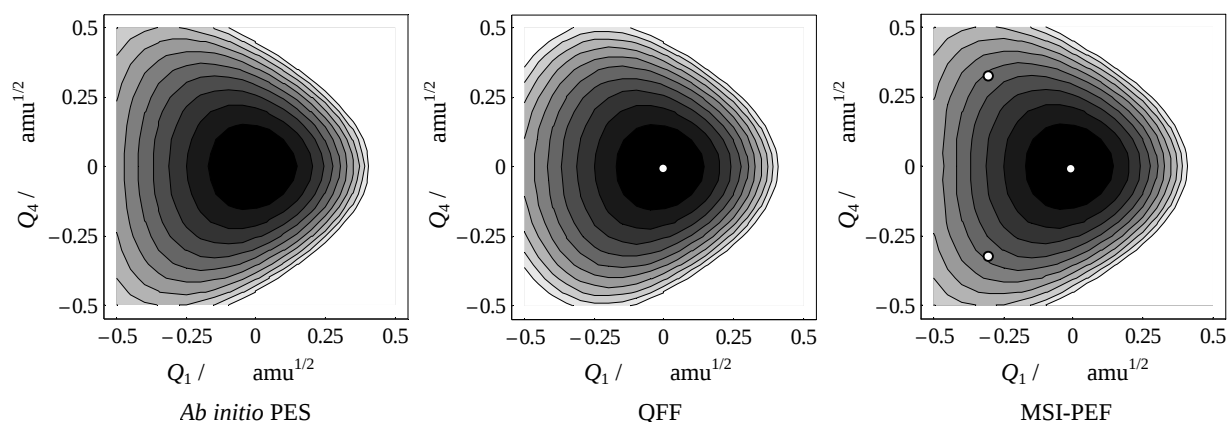
$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^f t_{ijk}^{(n)} (Q_i - Q_i^{(n)}) (Q_j - Q_j^{(n)}) (Q_k - Q_k^{(n)}) \\
& + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l=1}^f u_{ijkl}^{(n)} (Q_i - Q_i^{(n)}) (Q_j - Q_j^{(n)}) (Q_k - Q_k^{(n)}) (Q_l - Q_l^{(n)})
\end{aligned}$$

ここで $Q^{(n)} = (Q_1^{(n)}, \dots, Q_f^{(n)})$ は参照点 n の座標であり、 $g_i^{(n)}$ 、 $h_{ij}^{(n)}$ 、 $t_{ijk}^{(n)}$ 、 $u_{ijkl}^{(n)}$ はそれぞれ 1~4 次の微係数で、電子状態計算から得られるエネルギーを数値微分することによって決定する。

CH₄ は T_d 対称性を持つ非平面分子である。MSI-PEF の作成にあたり、電子状態計算プログラムの制約によって縮退表現のある T_d 点群をあらわに考慮した計算を行うことができないため、T_d における縮退を最も良く再現する D₂ 点群を用いることにした。H₂O、H₂CO の研究により、等価な結合の伸縮座標が強く結合する事が分かっている^{a, b}。同様に CH₄ では C-H 対称伸縮 (A₁) と C-H 逆対称伸縮 (F₂) が強く結合することが予想されるので、MSI-PEF の参照点はこれらのカップリングの強い領域に置く。QFF と MSI-PEF の精度を比較するため、振動状態計算を行って実験値との比較を行う。振動状態計算は Multimode を用いて VSCF / VCI 法で行い、電子状態計算は Molpro により CCSD(T) / cc-pVTZ レベルで行う。

【結果・考察】下図は grid 上の *ab initio* 計算により作成した PES と、QFF、MSI-PEF の Q₁-Q₄ 断面図である。ここで C-H 対称伸縮 (A₁) の基準座標を Q₁、C-H 逆対称伸縮 (T₂) の基準座標をそれぞれ Q₄、Q₅、Q₆ とし、白丸は参照点の位置を示す。Q₁-Q₄ 断面はモード間の結合が強いため非調和性が現れており、QFF では記述が不十分であることがわかる。MSI-PEF は、平衡点に加えてモード間カップリングの非調和性を再現するのに効果的と思われる (Q₁, Q₄) = (-0.3, ±0.3)、(Q₁, Q₅) = (-0.3, ±0.3)、(Q₁, Q₆) = (-0.3, ±0.3) の 6 点を参照点として選んで作成したものである。MSI-PEF は *ab initio* PES の非調和性を正確に再現している。

上記で得られた QFF と MSI-PEF を用いて VSCF / VCI 計算を行い、基音、倍音、結合音のエネルギー準位を求めた。実験値からの平均絶対誤差は、基音ではともに 7cm⁻¹ となったが、倍音に関しては QFF で 19cm⁻¹ の差、MSI-PEF で 15cm⁻¹ の差となり、MSI-PEF の優位性が示された。



a K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, J. Chem. Phys., **116**, 3963 (2002).

b K. Yagi, C. Oyanagi, T. Taketsugu, K. Hirao, J. Chem. Phys., **118**, 1653 (2003).