

二次元モデルを用いた NOCI の高振動励起状態の解析

(京大院理) ○山下雄史・加藤重樹

【序】気相中の高振動励起状態を調べることは分子ダイナミクスの性質さらには化学反応理論を考察する上で本質的な役割を持つ。広く使われている Rice – Ramsperger – Kassel – Marcus (RRKM) 理論などの古典遷移状態理論で一般的に仮定されているように、これまで反応障壁付近のエネルギー領域の分子の運動は完全にカオス的であると信じられてきた。しかし、近年可能になった大規模な量子動力学計算により、いくつかの水素を含む三原子分子においてはこのような高振動励起の状態においてもレギュラーであり、カオスが現れないことが報告されている。以上をふまえて、以前の我々の研究では水素原子を含まない非直線形の三原子分子の典型例である塩化ニトロシル(NOCI)の高振動励起状態を計算し詳細に解析する。

【方法】量子動力学計算をするために NOCI のポテンシャルエネルギー面 (PES) の解析関数が必要である。そこで multireference configuration interaction(MRCI)法により 911 点でのポテンシャルエネルギーを計算した。基底関数には cc-pVTZ から f 型関数はずし sp 型の diffuse 関数を加えたものを採用した。これらのポテンシャルエネルギーを用いマレル-ソビエ型の関数の係数を最小自乗法により決定した。さらに解離エネルギーも再現するように微少補正を加えた。

動力学計算には Jacobi 座標を採用する。角度座標には Gauss-Legendre discrete variable representation (DVR)を基底に選び、動径座標には distributed approximated functional (DAF)を採用し、振動ハミルトニアンを表現した。

この振動ハミルトニアンの対角化には Mandelshtam 等のフィルター付き対角化の方法を使用する。ただし、この方法はいくつかの経験的パラメーターを必要とするが、我々は必要なフィルター関数の幅から iteration 回数を算出する式を導出し、本質的に決定すべき経験パラメーターは目的とするエネルギー区間で予想される固有値の数だけにした。このようにして効率的に対角化をおこない 1397 個の振動固有状態を得た。

【結果】計算した 1397 個の振動固有状態を nearest neighbor level spacing (NNLS)統計により解析した。連続した 200level をプロディー分布関数に fitting して得られたプロディーパラメーターをカオスの指標として見る。図 1 のようにプロディーパラメーターは高振動エネルギーであっても常に小さく、解離極限付近においてもレギュラーな運動をしていることを意味している。このことは、量子効果が小さいため比較的重い分子ではカオスが現われるという予想を否定する大変興味深い結論である。

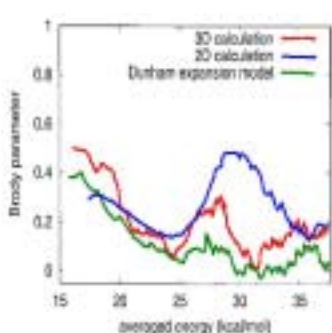
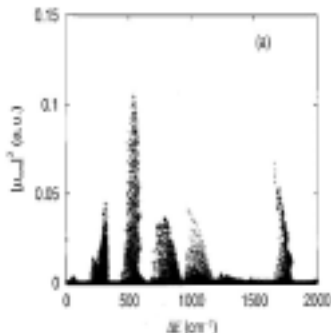
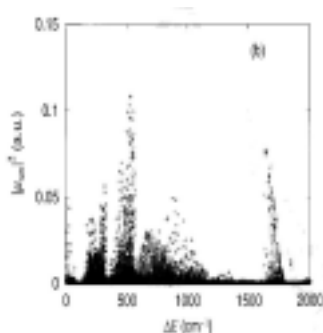


図 1 プロディーパラメーター
横軸：平均エネルギー (kcal/mol)
縦軸：プロディーパラメーター



a 低エネルギー領域



b 高エネルギー領域

図 2 放射カップリング要素
横軸：エネルギー差 (cm⁻¹) 縦軸：放射カップリング要素の二乗(a.u.)

さらに、波動関数の特徴を調べるひとつの方法として、図 2 のように二つの振動準位間のエネルギー差に対して放射カップリングの要素の二乗をプロットすることを試みた。低エネルギー

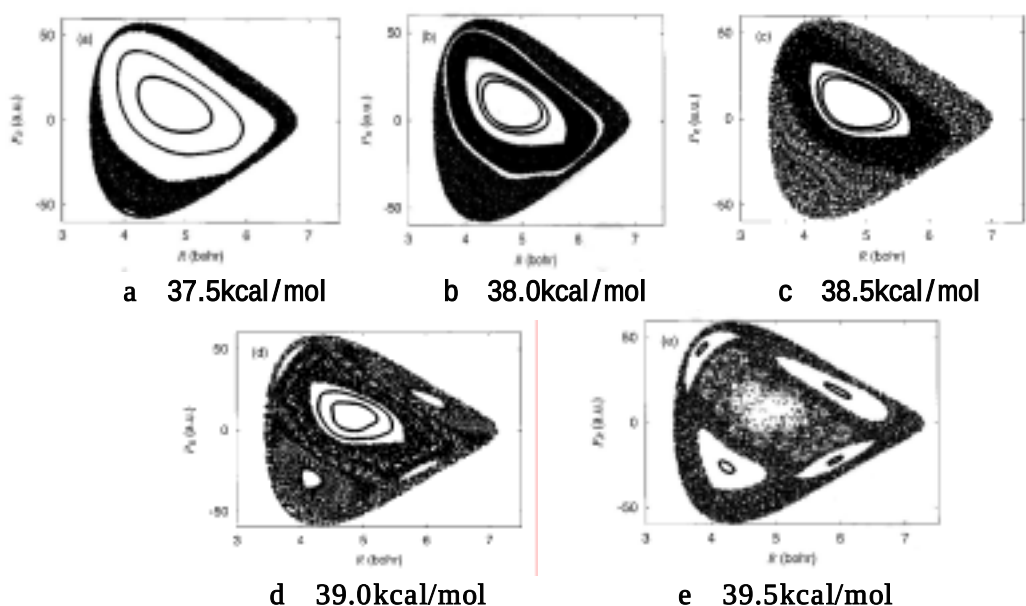


図3 ポアンカレ切断面

側（図 2a）では光による振動励起に明らかな選択則が見られる。もし、高エネルギー側でカオス的な挙動を示すなら、強いモード間カップリングにより図 2a に見られるような構造は現れないはずである。しかし、実際には図 2b のように 1000cm^{-1} 以下の領域で多少構造が曖昧になっているものの、構造は依然残る。特に、NO 伸縮モードの一量子励起に対応する 1800cm^{-1} の構造は保持されている。このことは NOCl の高振動励起状態がレギュラーであることと一致し、さらに NO 伸縮モードは他の二つの振動モードとのカップリングが弱いことを示している。これは次に述べる NO の結合距離を固定した二次元モデルの解析に妥当であることを示している。

【二次元モデルによる解析】

さらに詳しく解析するために他のモードとのカップリングが弱い NO の振動を固定した二次元モデルを解析した。二次元モデルでは、自由度が低いと解析をより簡単に正確におこなえる。（図を描くにも容易、特に古典計算においてはポアンカレ切断面を作成できる。）図 1 にみられるように、量子力学計算の結果は、二次元であってもレギュラーであると考えられる。また、本要旨では紙面の都合上、割愛するが波動関数を形状も規則的なノードを持っていることを確認した。

対応する古典力学でのダイナミクスを特徴付けるために、様々なエネルギーでのポアンカレ切断面を描いた。35.5kcal/mol 付近でカオスが現れ、エネルギーの増加とともに広いカオスの海へと成長する。37.5kcal/mol から 39.5kcal/mol の狭い 2kcal/mol のエネルギー領域において、位相空間の構造は大きく変わる。その様子を示したのが図 3 である。最も重要な変化は図 3d および e の右上、左下、右下、左上に新しくレギュラー運動の島が生まれることである。これら 4 つの島は解離極限においても依然として存在する安定なモードである。

以上のように、NOCl は非常に珍しい運動をする分子であることが分かった。このような分子は将来的には量子カオスの問題や光に対する応答などを考える上で貴重なサンプルであると期待される。

当日の発表ではこの新しく生じたレギュラーな運動の特徴、量子古典の比較、紙面の都合上割愛した詳細なダイナミクスの特徴を議論したい。

REFERENCES

山下、加藤 分子構造討論会 2002 年 9 月神戸
 山下、加藤 J. Chem. Phys. 印刷中