

1P032

$C_6H_6 - H_2$ のポテンシャル曲線とゼロ点振動エネルギー

(東海大理¹・長崎総科大新創研²) 石川 滋¹、山邊時雄²

【序】分子間力のポテンシャルエネルギー曲線はとても浅く非調和性が大きい。このため分子間力により吸着した分子の吸着エネルギーを求める際、調和振動子近似ではゼロ点振動エネルギーが過大に見積もられるおそれがある。本研究ではベンゼンと水素分子間の相互作用ポテンシャル曲線を、BSSE 補正をした MP2/cc-pVTZ レベルで求め、レナード・ジョーンズ、モース、マッテラなどのモデルポテンシャルをもちいて非調和性を考慮したゼロ点振動エネルギーを求めた。

【モデルポテンシャル】マッテラらは、1次元の分子間力ポテンシャルとして次式のようなモデルポテンシャルを提唱した。

$$V_p(z) = D \left\{ \left[1 + \frac{\lambda(z-z_e)}{p} \right]^{-2p} - 2 \left[1 + \frac{\lambda(z-z_e)}{p} \right]^{-p} \right\}$$

ここで、 D はポテンシャルの深さ($D > 0$)、 z_e は平衡位置、 λ と p は調節パラメーターである。 λ は長さの逆数の単位をもち、波動関数の広がりに関係する。 p は $-1 \leq p \leq 1$ の値をとる。このポテンシャルは $p=6$ のときレナード・ジョーンズ(L-J)、 $p=6$ のとき Morse、 $p=-1$ のとき調和振動子(HO)のポテンシャルエネルギー曲線を与える。エネルギー固有値は、量子数が小さいとき近似的に次式で与えられる。

$$E_v = D \left[\left(1 + \frac{\delta}{A^2} \right)^{-1/S} - \frac{v + \frac{1}{2}}{AS} \right]^S$$

【計算方法】MP2/cc-pVTZ レベルでベンゼンと水素分子の最適化構造をそれぞれもとめた。ベンゼンの分子面に垂直に水素分子を配置し、それぞれの分子の最適化構造をたもちながら、ベンゼンの C_6 軸に沿って水素分子を移動させ、BSSE 補正をほどこしてポテンシャルエネルギーの最小値を求めた。座標 z はベンゼンの分子面から水素分子の重心までの距離にとった。パラメーター p と λ を調整して、ポテンシャルエネルギー曲線を最適化しゼロ点エネルギーをもとめた。

表1 ポテンシャル関数とその最低固有値ならびにゼロ点エネルギー。

	p	(\AA^{-1})	$E_0(\text{kcal/mol})$	ZPE(kcal/mol)
L-J	6	1.305	0.713	0.180
Optimum	24.97	1.375	0.702	0.190
Morse		1.398	0.699	0.193
HO	-1	1.400	0.687	0.205

【結果】ポテンシャルの深さ D は 0.8923 kcal/mol、平衡距離 z_e は 3.151 \AA と定められた。図1に最適化された各ポテンシャル曲線を示す。分子間距離が増加すると L-J ポテンシャル曲線は分子軌道の計算値からずれる。最適化された曲線は Morse ポテンシャルに近い。表1にパラメータの値、最低固有値、ゼロ点エネルギーを示す。最適化ポテンシャルのこれらの値は Morse ポテンシャルのものに近い。 p の値とゼロ点エネルギーは L-J が最も小さく、HO で最も大きい。HO ポテンシャルは平衡点から離れると最適化ポテンシャルからのずれは著しく大きくなるが、ゼロ点エネルギーは最適化ポテンシャルの値と較べ、約 0.1kcal/mol 大きいだけであり、これは最適化ポテンシャルと L-J ポテンシャルとの差と同程度である。 p の値は HO と最適化ポテンシャルでは同程度である。HO では反発的ポテンシャル、引力的ポテンシャルとも最適化ポテンシャルと大きくずれるが、これらの誤差が互いに打ち消しあって、最適化ポテンシャルに近いゼロ点エネルギーを与えらる。

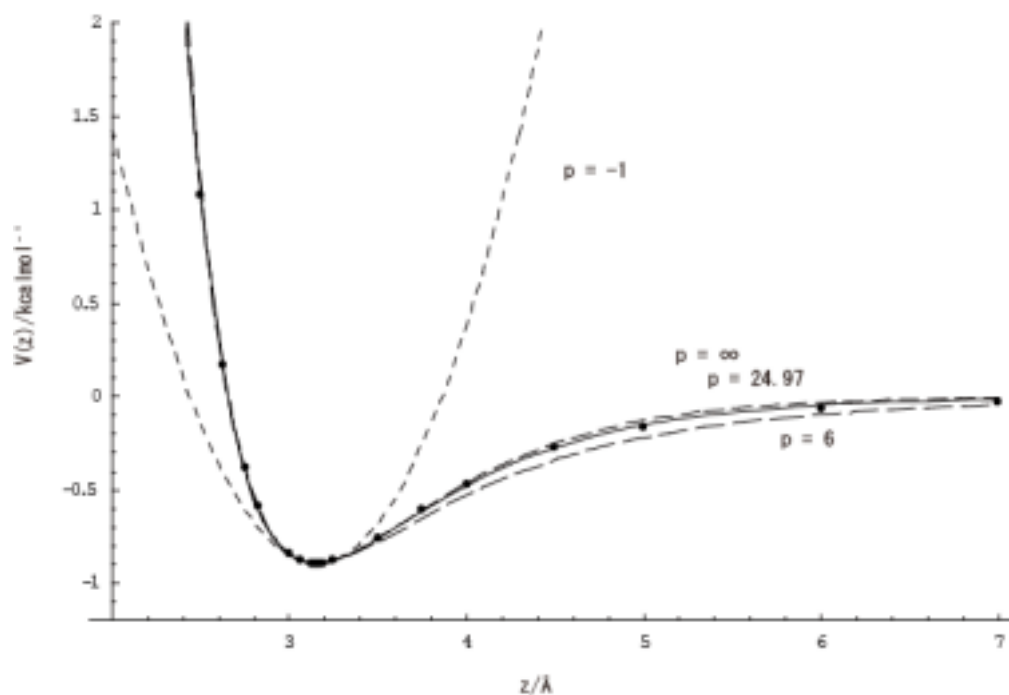


図1 HO($p = -1$)、Morse($p = \infty$)、Optimum($p = 24.97$)、L-J($p = 6$)の各ポテンシャルエネルギー曲線。点は BSSE 補正された MP2/cc-pVTZ による計算値。