

1P067

quasi-classical direct ab initio MD 法を用いた  
多原子分子の IR/Raman スペクトルと平均構造  
(広島大院理、広島大 QuLiS) ○山田 朋範、相田 美砂子

## 【はじめに】

我々は、量子力学と古典力学の対応関係を考慮し、分子動力学法 (MD) から分子のIRやRaman スペクトルを得る研究を行ってきた[1]。本研究で用いるquasi-classical direct ab initio MD法は、以下の点で従来のMDを用いた手法より優れている。まず、MDの各ステップでab initio MO法による電子エネルギー計算を行うことでanharmonicityを正確に含んだ核の運動を計算できるという点である。しかし、単に数値的に実測値と合った結果が得られればよいのではなく、実測される現象を正確に記述することが重要である。そのようなことから、振動固有状態という量子力学の概念を古典力学からsimulateするために、その量子と古典の対応関係を考慮した。もう一つの長所は、電荷分布の正確な時間変化から、electric anharmonicityを含んだIR/Ramanスペクトルを計算できるという点である。今回我々は、本手法を用いてH<sub>2</sub>Oの基本音、IR/Ramanスペクトル、および分子の平均構造について得られた結果を報告する。

## 【方法】

振動モード*i*の振動量子数を*n<sub>i</sub>*、調和振動数を*ν<sub>i</sub><sup>h</sup>*としたとき、モード*i*の固有エネルギーが*hν<sub>i</sub><sup>h</sup>(n<sub>i</sub>+1/2)*である固有状態を古典力学で次のように表す。つまりその固有状態は、古典力学でモード*i*の振動エネルギーが固有値*hν<sub>i</sub><sup>h</sup>(n<sub>i</sub>+1/2)*に等しいとおいたときに得られるトラジェクトリーの時間平均であるとする。これはポテンシャルエネルギー曲面のminimumから、モード*i*の方向に対して*hν<sub>i</sub><sup>h</sup>(n<sub>i</sub>+1/2)*の運動エネルギーを与えたときのトラジェクトリーである。振動モード間でエネルギーが保存されていれば、モード*i*の方向のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和は一定値*hν<sub>i</sub><sup>h</sup>(n<sub>i</sub>+1/2)*に保たれる。例えば初期で与えるモードごとの運動エネルギーを*n<sub>1</sub>=0, n<sub>2</sub>=0, ...* とすれば、振動基底状態をsimulateできる。

## ▼基本音の計算

実測される振動数を式で表し、古典力学の振動数*ν<sup>classical</sup>*との関係式を示す[2]。以下の式ではベクトル **m**、**n** を、振動量子数*m<sub>j</sub>*、*n<sub>j</sub>*を要素に持つ振動固有状態を表すものとし、*ν<sub>m→n</sub>* を **m** から **n** への遷移に伴い実測される振動数とする。

$$\nu_{\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}} = \frac{1}{h}(E_{\mathbf{n}} - E_{\mathbf{m}}) \cong \frac{1}{h} \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial E}{\partial n_j} \right)_{\left(\frac{\mathbf{n}+\mathbf{m}}{2}\right)} (n_j - m_j) = \frac{1}{h} \times h \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial E}{\partial J_j} \right)_{\left(\frac{\mathbf{n}+\mathbf{m}}{2}\right)} (n_j - m_j) = \sum_{j=1}^N \nu_j^{\text{classical}} (n_j - m_j)$$

ここで*J<sub>j</sub>*は作用変数で量子力学では*J<sub>j</sub>=h(n<sub>j</sub>+1/2)*であり、添字*j*は*j*番目の振動モードを意味する。また古典力学ではエネルギー*E*を*J*で偏微分したものが振動数であることを用いている。ここで重要なのは偏微分は(**m**+**n**)/2で実行されることである。これは上の式変形で現れた*ν<sup>classical</sup>*が状態(**m**+**n**)/2の振動数であることを意味する。例として、ゼロ点振動状態を**0**=(0,0,0)、振動モード1の第一励起状態を**1**=(1,0,0)として表すと振動モード1の基本音*ν<sub>0→1</sub>*は、それぞれのベクトルの要素を上式に当てはめて

$$\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}} = \nu_1^{\text{classical}}$$

となる。偏微分を行う点がそのときのclassicalな系の状態を表しており、この場合は(**0**+**1**)/2=(1/2,0,0)である。このような状態をMDでsimulateすれば、そのときのモード1の古典

振動数  $\nu_1^{\text{classical}}$  は基本音  $\nu_{0 \rightarrow 1^1}$  と同じになる。同様に  $\text{H}_2\text{O}$  の他の二つの基本音、 $\nu_{0 \rightarrow 1^2}$  と  $\nu_{0 \rightarrow 1^3}$  の計算を行うために  $(\mathbf{0} + \mathbf{1}^2)/2 = (0, 1/2, 0)$  と  $(\mathbf{0} + \mathbf{1}^3)/2 = (0, 0, 1/2)$  の状態の simulation も行う。

### ▼IR/Raman スペクトル

IR と Raman スペクトルの強度は、dipole moment  $\boldsymbol{\mu}$  と polarizability  $\boldsymbol{\alpha}$  から次のように求まる[3]。

$$I^{\text{IR}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \dot{\boldsymbol{\mu}}(\tau) \cdot \dot{\boldsymbol{\mu}}(0) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad I^{\text{Raman}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \ddot{\boldsymbol{\alpha}}(\tau) \cdot \ddot{\boldsymbol{\alpha}}(0) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau$$

quasi-classical direct ab initio MD 法では、MD の各ステップで  $\boldsymbol{\mu}$  と  $\boldsymbol{\alpha}$  を ab initio MO 法から求めるので、これらの正確な時間履歴が得られる。正しい相対強度を求めるために、振動基底状態、 $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$  の simulation で得られる  $\boldsymbol{\mu}$  と  $\boldsymbol{\alpha}$  から  $I^{\text{IR}}(\omega)$  と  $I^{\text{Raman}}(\omega)$  を計算した。

### ▼平均構造

分子の構造パラメータは、その定義により異なる。本研究では、 $r_z$ 、 $r_g$ 、 $r_e$ 、 $r_0$  の構造を求める。 $r_z$  構造は、核座標の零点振動での平均値から得られる値である。O-H間の長さを  $r_z$  とおけば、 $r_z$  は H原子とO原子の  $x$ 、 $y$ 、 $z$  成分から次のように表される。

$$r_z = \sqrt{(\langle x_{\text{H}} \rangle - \langle x_{\text{O}} \rangle)^2 + (\langle y_{\text{H}} \rangle - \langle y_{\text{O}} \rangle)^2 + (\langle z_{\text{H}} \rangle - \langle z_{\text{O}} \rangle)^2}$$

次に、O-H間の長さを  $r_g$  とした場合、 $r_g$  は O-H間の長さの平均値であり次のように表される。

$$r_g = \left\langle \sqrt{(x_{\text{H}} - x_{\text{O}})^2 + (y_{\text{H}} - y_{\text{O}})^2 + (z_{\text{H}} - z_{\text{O}})^2} \right\rangle$$

$r_0$  構造は、対角化された慣性モーメントの三つの項  $I^a$ 、 $I^b$ 、 $I^c$  の逆数の平均値から決まる。

以上の三つの構造を求めるためのそれぞれの平均値とは、振動基底状態について平均をとったものであるから、Quasi-classical direct ab initio MD法による振動基底状態 ( $\mathbf{0} = (0, 0, 0)$ ) の simulation により求める。最後に、 $r_e$  構造はポテンシャルエネルギー曲面の平衡点での構造なので、ab initio MO法に基づいた構造最適化の手法により求める。

### 【結果】

計算によって得られた基本音、IR/Raman スペクトル、構造の結果を下に示す。基本音を計算するための別の手法である CC-VSCF による結果[6]も示した。電子状態の計算レベルは全て MP2/aug-cc-pVTZ、MD の time step は 0.1 fs である。全ステップ数は基本音の計算の MD では 8000、IR/Raman 強度と分子構造の計算では 30000 である。

Fundamental frequencies (MP2/aug-cc-pVTZ) (cm <sup>-1</sup> )			Structures (MP2/aug-cc-pVTZ) (Å, degree)	
	This work	CC-VSCF[6]	This work	Ref[5]
$\nu_{0 \rightarrow 1^1}$	1578	1567	$r_e$ 0.9596	0.9572
$\nu_{0 \rightarrow 1^2}$	3641	3705	$\theta_e$ 104.21	104.34
$\nu_{0 \rightarrow 1^3}$	3751	3770	$r_z$ 0.973	0.9714
			$\theta_z$ 104.15	
			$r_g$ 0.976	0.974
			$\theta_g$ 104.17	
			$r_0$ 0.962	0.956
			$\theta_0$ 104.7403	105.11

### 【参考文献】

- [1] M. Aida, M. Dupuis, Chem. Phys. Lett. 401 (2005) 170.
- [2] D.W. Noid, M.L. Koszykowski, R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 67 (1977) 404.
- [3] M. Aida, M. Dupuis, J. Mol. Struct. (Theochem) 633 (2003) 1555.
- [4] H.H. Nielsen, Phys. Rev. 62 (1942) 422.
- [5] K. Kuchitsu, L.S. Bartell J. Chem. Phys 35(6) (1961) 1945.
- [6] G.M. Chaban, Joon.O. Jung, R.B. Gerber, J. Phys. Chem. 111 (1999) 1823.

