

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H₂O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_i*、調和振動数を*v_i^h*としたとき、モード*i*の固有エネルギーが*hv_i^h(n_i+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*hv_i^h(n_i+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*hv_i^h(n_i+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*hv_i^h(n_i+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*n₁=0, n₂=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*v^{classical}*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_j, n_j*を要素に持つ振動固有状態を表すものとし、*v_{m→n}*を**m**から**n**への遷移に伴い実測される振動数とする。

$$v_{m \rightarrow n} = \frac{1}{h}(E_n - E_m) \cong \frac{1}{h} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial E}{\partial n_j} \right)_{\left(\frac{n+m}{2}\right)} (n_j - m_j) = \frac{1}{h} \times h \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial E}{\partial J_j} \right)_{\left(\frac{n+m}{2}\right)} (n_j - m_j) = \sum_{j=1}^N v_j^{classical} (n_j - m_j)$$

ここで*J_j*は作用変数で量子力学では*J_j=h(n_j+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*v^{classical}*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**1¹=(1,0,0)**として表すと振動モード1の基本音*v_{0→1¹}*は、それぞれのベクトルの要素を上式に当てはめて

$$v_{0 \rightarrow 1^1} = v_1^{classical}$$

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+1¹**)/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 $\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^1}$ と同じになる。同様に H₂O の他の二つの基本音、 $\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^2}$ と $\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^3}$ 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 μ と polarizability α から次のように求まる[3]。

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

quasi-classical direct ab initio MD 法では、MD の各ステップで μ と α 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 μ と α から $I^{IR}(\omega)$ と $I^{Raman}(\omega)$ 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。

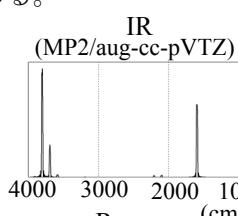
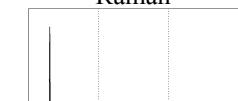
$$r_g = \left\langle \sqrt{(x_{\text{H}} - x_{\text{O}})^2 + (y_{\text{H}} - y_{\text{O}})^2 + (z_{\text{H}} - z_{\text{O}})^2} \right\rangle$$

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 ⁻¹)			Structures (MP2/aug-cc-pVTZ) (Å, degree)	
	This work	CC-VSCF[6]	Expt[4]	This work	Ref[5]
$\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^1}$	1578	1567	1595		r_e 0.9596 0.9572
$\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^2}$	3641	3705	3657		θ_e 104.21 104.34
$\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^3}$	3751	3770	3756		r_z 0.973 0.9714

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.