

Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた電子スペクトルの解析

(横浜市大院¹・JAEA²・JST CREST³) ○杉本昌崇¹・志賀基之^{2,1}・立川仁典^{1,3}

【序】電子スペクトルは分子を特徴づける基本的な性質であり、その理論的予測には *ab initio* 分子軌道計算が有効な手段である。しかし、静的な *ab initio* 計算では、計算精度をどんなに改善したとしても不連続な“棒状の”スペクトルしか得られず、実験で得られる分布をもった“帯状の”スペクトルを再現できない。電子スペクトルが分布を持つ原因として分子の熱ゆらぎ及び量子ゆらぎが挙げられるが、静的な *ab initio* 計算にはそのような効果が含まれていないからである。

電子スペクトルを高精度に計算する直接的な方法として、電子基底状態と電子基底状態の振動波動関数と遷移双極子モーメントから、Franck-Condon 因子を計算するというアプローチがある。この方法は小自由度系で精度よく計算ができる一方、多自由度系への適用が限られてしまう。これに対して多自由度の分子系を解く一般的な方法として有望なのが経路積分法である。経路積分法は近似的ではあるが、量子ゆらぎと熱ゆらぎを同時に取り込むことができる。

これまで Ramirez ら[1,2]や Marx ら[3]による経路積分計算が報告されている。しかし、これらの研究には高精度な *ab initio* 計算が用いられておらず、実験との比較は限定的であった。

そこで本研究では、高精度の *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法[4]を用いた電子スペクトルの解析を行った。モデル分子としてエチレンを取り上げ、計算結果と実験結果とを比較することによって、本手法の有用性を確認し、核の量子効果が電子スペクトルに及ぼす影響を考察した。

【手法】本手法では、二段階の計算を実行する。第一段階の計算では、*ab initio* PIMD 法によって、基底状態における熱的量子的寄与を考慮した構造の統計集団の標本抽出が行われる。PIMD 法において、 N 体の量子問題の分配関数 Z は

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \prod_{s=1}^P \prod_{l=1}^N \left[\left(\frac{M_l P}{2\pi\hbar\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\mathbf{R}_l^{(s)} \right] \exp \left[-\beta \sum_{s=1}^P \left[\frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \kappa_l (\mathbf{R}_l^{(s+1)} - \mathbf{R}_l^{(s)})^2 + P^{-1} V_0(\mathbf{R}_1^{(s)}, \mathbf{R}_2^{(s)}, \dots, \mathbf{R}_N^{(s)}) \right] \right]$$

で表現される。これにより、 N 体の量子系を $N \times P$ 体の古典系に帰着させ、それを分子動力学法で解くことができる。このとき、1 個の量子的原子核はそれぞれが環状のばね（定数 κ_l ）で繋がれた P 個の古典原子核（“ビーズ”という）で表される。式中の V_0 は量子化学計算によって求められる断熱ポテンシャルである。

第二段階の計算では、先の PIMD 計算によって得られた多数の構造に対して励起状態計算を実行することによって、励起エネルギー及び振動子強度を採取する。ここで、得られた二つの物理量を、吸収断面積の Feynman-Kac 表式

$$\sigma(\omega) = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{Z} \prod_{s=1}^p \prod_{l=1}^N \left[\left(\frac{M_l P}{2\pi\hbar\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \int d\mathbf{R}_l^{(s)} \right] \times \exp \left[-\beta \sum_{s=1}^p \left[\frac{1}{2} \sum_{l=1}^N \kappa_l (\mathbf{R}_l^{(s+1)} - \mathbf{R}_l^{(s)})^2 + P^{-1} V_0(\mathbf{R}_1^{(s)}, \mathbf{R}_2^{(s)}, \dots, \mathbf{R}_N^{(s)}) \right] \right] \frac{1}{P} \sum_{s'=1}^p O(\mathbf{R}')$$

$$\hat{O}(\mathbf{R}) = \left(\frac{2\pi^2 e^2}{m_e 4\pi\epsilon_0 c} \right) \sum_m f_{m,0}(\mathbf{R}) \delta(\omega - \omega_{m,0})$$

に代入することによって、電子スペクトルが得られる。ここで注意したいのが、第一段階と第二段階の計算中の精度が等価でなくてはならない点である。そこで、本研究では、基底状態に対しては二次の摂動までが考慮された MP2 法を、励起状態に対しても size consistent に二次の摂動までを考慮に入れて計算可能な CIS(D)法を用いて評価した。基底関数は、ともに 6-31+G*を用いた。PIMD 計算における計算条件を、温度 300K、各原子核の量子性を表現するビーズ数を 16 に設定し、 $\Delta t=0.1\text{fs}$ で 10000 配置を熱平衡に用い、40000 配置を標本抽出した。

【結果】 Figure 1、2 に C_2H_4 の電子スペクトルを示す。Figure 1 中の実線は核の熱的量子的寄与を考慮した *ab initio* PIMD 計算による結果を、点線は熱的寄与のみを考慮した *ab initio* 分子動力学 (classical MD) 計算による結果を、垂線は平衡構造での振動子強度を示している。又、Figure 2 のスペクトルは Lu らによる実験結果[5]を示している。 C_2H_4 の最安定構造 (D_{2h} 対称性) では静的な *ab initio* 計算から B_{1u} (8.14eV、10.9eV、11.1eV)、 B_{2u} (10.6eV)、 B_{3u} (7.76eV、9.52eV) に 6 本の棒状のスペクトルが得られた。これに対して、熱的・量子的構造の揺らぎを考慮した *ab initio* PIMD 計算では帯状のスペクトルが重なり合い、連続的な吸収帯を得られた。これは分子振動によって大きく構造が歪み、 D_{2h} 対称性が大きく崩れた結果、平衡構造では禁制となる電子励起状態への遷移が許容に変化したことが原因であるとみられる。一方、7.76eV と 8.14eV 付近のピークに関しては、最安定構造と PIMD 計算での強度の関係が逆転している。この二つのピークの関係は、Lu らの実験結果と合致するものであり、分子の熱振動や量子振動による構造揺らぎを考慮することによってはじめて得られることが分かった。

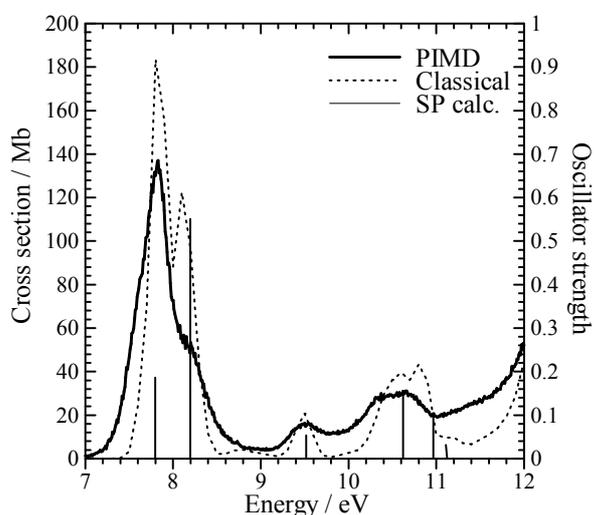


Figure 1. Computational electronic spectrum of ethylene

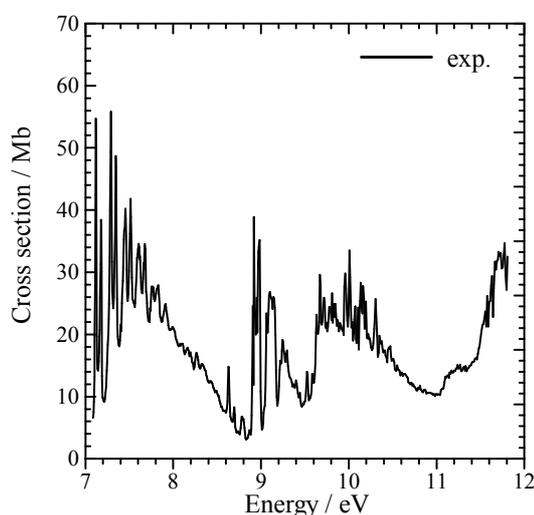


Figure 2. Experimental electronic spectrum of ethylene

【参考文献】 [1] J. Schulte, et al., *Chem. Phys. Lett.* **322**, 527 (2000). [2] M. C. Böhm, et al., *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3169(2002). [3] F. D. Sara, et al., *Phys. Rev. Lett.* **115**, 9149 (2001). [4] M. Shiga, et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001). [5] H-C. Lu, et al., *Anal. Chem. Phys.* **76**, 5965 (2004).