

4E08 分子の振動基底状態および励起状態における平均構造の理論化学研究 (広島大院理、広島大 QuLiS) 山田 朋範、相田 美砂子

【序】

計算機能力の発達により、理論計算から分子構造を求めることが近年さかんに行われている。しかし、単に分子構造といっても、実測する手段によりその物理的な意味や定義は異なる。理論計算により構造を求める場合も、その定義に合った計算をする必要がある。多くの実験的手法で得られる構造はその分子の振動状態で平均化されたものであるから、理論計算もそれと同様の平均構造を求めなくてはならない。

本研究で用いる quasi-classical direct ab initio MD 法は、特徴の一つとして、MD の初期条件を工夫することで振動固有状態に相当するトラジェクトリーを計算することができる。得られるトラジェクトリーの時間平均を求めると平均核間距離などの構造パラメータを計算できる[1]。

【計算】

我々は quasi-classical direct ab initio MD 法[1]を用いて振動基底状態における平均構造である R_0 、 R_z 、 R_g 構造について H_2O と OH ラジカルを対象に計算を行う。 OH ラジカルについては振動励起状態の構造計算も行う。また、計算レベルの精度を見積もるためにポテンシャルエネルギー曲面の極小値における構造である R_e 構造もそれぞれ計算する。quasi-classical direct ab initio MD 法を用いて得られるトラジェクトリーの時間平均をとり、それぞれの平均構造を実測値と比較する。また、 OH ラジカルについては、Fourier grid Hamiltonian (FGH) 法[2]により求める核の波動関数を用いて、量子力学的に平均値を計算し、結果を比較する。

構造パラメータ

R_0 、 R_z 、 R_g 構造について、その定義とそれぞれの計算手法は以下に示すとおりである。それぞれの構造における H_2O の O-H 間距離を r_0 、 r_z 、 r_g 、および H-O-H 角を θ_0 、 θ_z とする。

R_0 構造は、主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次のように決まる。

$$r_0 = \sqrt{\frac{2m_H + m_O}{2\langle 1/I_a \rangle m_H m_O \cos^2 \theta_0}}, \quad \theta_0 = \arctan \left(\sqrt{\frac{1}{(1 + 2m_H/m_O) \langle 1/I_b \rangle}} \right)$$

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 r_z は次のように求まる。

$$r_z = \sqrt{\langle (x_H - x_O) \rangle^2 + \langle (y_H - y_O) \rangle^2 + \langle (z_H - z_O) \rangle^2}$$

R_g 構造は、電子線回折から熱平均値として得られる原子間距離をもとにした構造である。0K では、その O-H 間の長さ r_g は次のように表される。

$$r_g = \left\langle \sqrt{(x_H - x_O)^2 + (y_H - y_O)^2 + (z_H - z_O)^2} \right\rangle$$

ここで、定義式にある $\langle \dots \rangle$ は、振動基底状態について平均値を意味する。Quasi-classical direct ab initio MD 法、あるいは FGH 法により平均値 $\langle \dots \rangle$ を求める。また、 R_e 構造は、ポテンシャルエネルギー曲面の極小値であるから構造最適化を行うことで求める。

quasi-classical direct ab initio MD 法 [1]

この手法では、まず、分子の安定構造に対して、 $mv_0^2/2 = h\nu_i^h(n_i + 1/2)$ を満たすような初速度 v_0 を与える。ここで n_i は振動モード i の振動量子数、 ν_i^h は振動モード i の調和振動数である。MD の全エネルギーを一定に保つことで、固有エネルギーが $h\nu_i^h(n_i + 1/2)$ の振動運動をシミュレートできる。例えばエネルギーが $n_1=0, n_2=0, \dots$ となるような初速度を与えれば、振動基底状態をシミュレートでき

る。MDの時間発展はNewton方程式に基づくので原子核は古典力学的に取り扱われるが、ポテンシャルエネルギーは各ステップでab initio MO法により計算されるので、正確な振動運動をシミュレートできる。今回はMP2/aug-cc-pVTZのレベルで計算を行う。

Fourier grid Hamiltonian(FGH)法[2]

FGH 法は一自由度の分子の核の波動関数を数値的に求める方法である。この手法では座標表示でハミルトニアン行列を作り、それを対角化することで波動関数を計算できる。具体的には次のようにする。まずハミルトニアン行列

$$H_{i,j} = \langle x_i | \hat{H} | x_j \rangle = \langle x_i | \hat{V} | x_j \rangle + \langle x_i | \hat{T} | x_j \rangle$$

のポテンシャルエネルギー部分を求める。MP2/aug-cc-pVTZ により OH ラジカルポテンシャルエネルギーを 0.001Å 間隔で 0.400Å から 2.200Å まで求める。このポテンシャルエネルギー行列の非対角項はすべて 0 になっており、求めた各グリッドでのポテンシャルエネルギーが対角成分となり行列が完成する。次に運動エネルギー部分を求める。これは座標表示では非対角項が 0 でない値をもつので、まず運動量表示にして行列要素を求め、それを Fourier 変換することで求める。このようにして得られたハミルトニアン行列を対角化し、核の波動関数を求める。

quasi-classical direct ab initio MD(anharmonic)法

この手法は、原理的にはquasi-classical direct ab initio MD法と同じである。初速度として与えるエネルギーが、調和振動子のエネルギー $h\nu_i^h(n_i+1/2)$ ではなく、非調和性を含んだエネルギーであるという点が異なる。今回はFGH法によって得られる、非調和性を含んだエネルギー固有値から求まる初速度を与える。これにより、非調和性による若干の振幅の違いが、平均構造の結果にどれほど利いてくるかがわかる。

【結果】

MDの条件は全エネルギー一定で、time step: 0.1 fs、total steps: 15000 である。OHの計算に用いたMD (anharmonic)のトラジェクトリーは、非調和性によりMDよりも振動の振幅が小さいので、平均距離もより小さな値となっている。OHラジカルの結果で注目すべきなのは、古典軌道の時間平均であるMD (anharmonic)の結果と、FGH法により量子力学的に平均値を求めた結果がほとんど等しいということである。H₂Oの結果で、 R_e 構造はMP2/aug-cc-pVTZのレベルでは $r_e(\text{MD})-r_e(\text{Exp})=0.002 \text{ \AA}$ であるが、この差は他の平均構造の計算値と実測値にも現れている。

[参考文献]

[1] T. Yamada, M. Aida, Chem. Phys. Lett. 452 (2008) 315. [2] C.C. Marston, G.G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. 91 (1989) 3571. [3] J.P. Maillard, J. Chauville, A.W. Mantz, J. Mol. Spectrosc. 63 (1976) 120 [4] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger, Florida, 1991. [5] W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyler, J. Chem. Phys. 24(6) (1956) 1139. [6] K. Kuchitsu, L.S. Bartell, J. Chem. Phys. 36(9) (1962) 2460.

