

(広島大院・理) ○山田 朋範、相田 美砂子

## 【序】

近年、新しい量子動力学法の開発がさかんに行われている。それらの手法を正しく評価するためには、古典分子動力学法(MD)がどこまで正しい手法となりうるかを明らかにする必要がある。しかしそのような研究はこれまであまりなされてこなかった。そこで私たちは、MDを用いて基本音や平均分子構造などを算出する方法について研究を行っている[1,2]。本研究では摂動論により、古典力学の振動数が基本音にできるだけ近い値となる条件を決める。その条件で得られる古典振動数が量子力学的に算出される基本音と一致する程度を定量的に明らかにする。

## 【理論】

$m$  番目の振動モードの古典振動数  $\omega_m^{\text{cl}}$  と基本音  $\omega_m^{\text{qm}}$  がどのような場合に一致するかを調べるためには、それらを比較しやすいような形で表す必要がある。そのために私たちは、Lie 正準変換摂動理論[3]を  $\omega_m^{\text{cl}}$  の表現に適用する。Lie 正準変換摂動理論はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の非調和性が充分小さいことを前提として、作用変数  $\bar{\mathbf{J}} = (\bar{J}_1, \dots, \bar{J}_N)$  が保存量となるように摂動論的に正準変換を行う方法である。2次摂動計算の結果、 $\omega_m^{\text{cl}}$  は (1) のように表すことができる。

$$\omega_m^{\text{cl}} = \omega_m + \varepsilon^2 (2x_{mm}\bar{J}_m + 2\sum_{j \neq m}^N x_{mj}\bar{J}_j) \quad (1)$$

ここで  $\omega_m$  はモード  $m$  の調和振動数、 $x_{mj}$  は非調和定数で調和振動数とポテンシャル関数の非調和項の係数で決まる値、 $N$  は振動自由度の数、 $\varepsilon$  は摂動パラメータである。 $\omega_m^{\text{cl}}$  と比較する基本音  $\omega_m^{\text{qm}}$  の表現には、PES の非調和性が小さいという同様の前提で、量子力学の摂動論[4]を適用する。2次摂動計算の結果は (2) 式のようになる。

$$\omega_m^{\text{qm}} = \omega_m + \varepsilon^2 \hbar \left\{ 2x_{mm} + \sum_{j \neq m}^N x_{mj} \right\} \quad (2)$$

(1) 式と (2) 式を比較すると、

$$\bar{J}_m = \hbar \quad \bar{J}_j = \hbar/2 \quad (3)$$

の場合に  $\omega_m^{\text{cl}}$  と  $\omega_m^{\text{qm}}$  は 2次摂動( $\varepsilon^2$ )の範囲で一致することがわかる。ここで  $m$  は遷移が起こる振動モード、 $j$  は  $m$  以外の振動モードである。

## 【計算】

## 1. MD 計算

(3) の条件を満足するような MD 計算を行い、得られる分子振動のトラジェクトリーをフーリエ変換して古典振動数  $\omega_m^{\text{cl}}$  を算出する。 $\bar{J}_j \equiv (\bar{p}_j^2 + \omega_j^2 \bar{q}_j^2) / 2\omega_j$  であるから、(3) は例えば

$$\frac{1}{2} \bar{p}_m^2 = \hbar \omega_m \quad \bar{q}_m^2 = 0 \quad \frac{1}{2} \bar{p}_j^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_j \quad \bar{q}_j^2 = 0 \quad (4)$$

とおくことと同じである。 $\bar{\mathbf{q}} = (\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N)$  および  $\bar{\mathbf{p}} = (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_N)$  は Lie 正準変換摂動理論で得られる座標と運動量で、基準座標  $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)$  およびそれに共役な運動量  $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_N)$  と正準変換の関係にある。正準変換を行うために必要な PES の関数としては Quartic Force Field(QFF)を用いる。

QFF は調和振動子のポテンシャル関数に 3次と 4次の非調和項を加えた形をしている。(3) の条件を満たすために、(4) を初期条件とするトラジェクトリー計算を行う。手順を以下に示す。まず分子構造の最適化の計算を行い、さらにその構造で基準振動解析を行って、調和振動数と基準振動の方向を算出する。また、PES の非調和性の解析から、3次と 4次の非調和項の係数を求め

る。次に、条件（４）を満たすように  $\bar{\mathbf{p}}$  と  $\bar{\mathbf{q}}$  を決める。最後に、そのようにして決めた  $\bar{\mathbf{p}}$  と  $\bar{\mathbf{q}}$  の値を、正準変換により基準振動の運動量  $\mathbf{p}$  と座標  $\mathbf{q}$  に換算する。得られた  $\mathbf{p}$  を初期運動量、 $\mathbf{q}$  を初期座標にして、全エネルギー一定の MD 計算を行う。構造最適化、基準振動解析、および 3 次と 4 次の非調和項の係数の算出の際の計算レベルは MP2/aug-cc-pVTZ である。また、MD の時間発展の手法は、direct ab initio MD 法を用い、MP2/aug-cc-pVTZ レベルの ab initio MO 計算を各ステップで行う。MD の時間刻み幅は 0.1 fs、ステップ数は 5000 とする。

## 2. post-vibrational self-consistent field (VSCF)

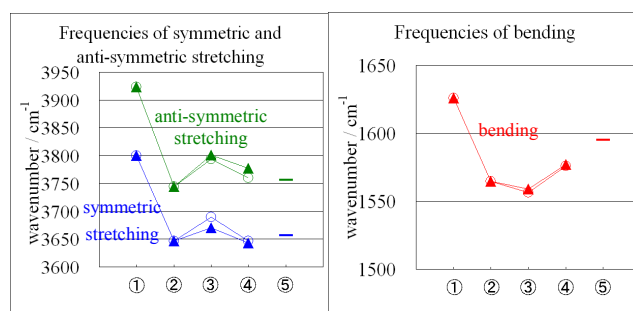
1. で得られる  $\omega_m^{\text{cl}}$  と比較するために、post-VSCF により量子力学的に  $\omega_m^{\text{qu}}$  を算出する。post-VSCF で最も信頼できる VCI による値を  $\omega_m^{\text{qu}}$  とする。 $\omega_m^{\text{cl}}$  と  $\omega_m^{\text{qu}}$  を同じ PES 同士で比較するために、MP2/aug-cc-pVTZ レベルの direct-VCI で算出された  $\omega_m^{\text{qu}}$  [5] を用いる。

## 3. 摂動論

(1)、(2) 式に示すように、 $\omega_m^{\text{cl}}$  と  $\omega_m^{\text{qu}}$  は摂動論的に算出できる。0 次、2 次、および 4 次摂動計算により、 $\bar{\mathbf{J}}$  を用いて  $\omega_m^{\text{cl}}$  を表し、 $\bar{\mathbf{J}}$  に (3) を代入して値を算出する。同様に 0 次、2 次、および 4 次摂動計算により  $\omega_m^{\text{qu}}$  の値を算出する。0 次摂動の振動数は調和振動子である。

### 【結果】

H<sub>2</sub>O に対して行った計算結果を右に示す。縦軸は振動数の大きさを意味しており、横軸は振動数算出のレベルを分類している。横軸のレベルは右の方がより精度が高くなるように並べており、それぞれ① 0 次摂動計算（基準振動解析）、② 二次摂動計算、③ 4 次摂動計算、④ direct ab initio MD



振動数の計算値 (MP2/aug-cc-pVTZ) と実測値[6]

( $\omega_m^{\text{cl}}$ ) および direct VCI[5] ( $\omega_m^{\text{qu}}$ )、⑤実測[6]、による基本音である。▲が条件（３）を適用して得られる古典振動数  $\omega_m^{\text{cl}}$ 、○が量子振動数（基本音）  $\omega_m^{\text{qu}}$ 、—が実測値である。注目すべき点は、まず 4 次摂動（③）以上のレベルで古典 (▲) と量子 (○) の振動数のずれが小さいことである。最大のものでも対称伸縮の③で約 20 cm<sup>-1</sup> である。また、2 次摂動（②）から 4 次摂動（③）、direct ab initio MD（④）と手法のレベルを高くしていったときの古典振動数の変化が、量子振動数の対応する変化とほぼ同じである。さらに古典、量子それぞれで最も信頼できる direct ab initio MD の結果と direct-VCI の結果がかなり近く、どちらも実測値に近い。条件（３）を適用することにより、direct ab initio MD は基本音計算のための信頼できる手法となることがわかる。

理論的に振動数を求め、それを他の手法と比較する場合、単に計算結果の数値のみの比較ではなく、そこで用いる手法の理論的な近似の程度を考慮に入れることが必要である。本研究では、摂動の次数ごとに古典振動数を量子振動数と定量的に比較した。その結果、同じ摂動の次数で比較した場合、古典振動数は量子振動数とよく一致した計算結果を与えることがわかった。

## References

- [1] T. Yamada, M. Aida, Chem. Phys. Lett., **452**, 315 (2008). [2] T. Yamada, M. Aida, J. Phys. Chem. A, **114**, 6273 (2010). [3] T. Komatsuzaki, R. S. Berry, Adv. Chem. Phys., **130A**, 143 (2005). [4] H. Waalkens, R. Schunbert, S. Wiggins, Nonlinearity, **21**, 1-118 (2008). [5] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, J. Chem. Phys., **113**, 1005-1017 (2000). [6] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger, Florida, 1991.