

第一原理非調和振動分光計算の分子クラスターへの応用

¹北大院総合化学, ²北大院理) ¹谷 亮輔, ¹原 潤 祐, ²武次 徹也

Ab initio vibrational frequency calculations for intermolecular vibrational modes of molecular cluster

(Hokkaido Univ.) Ryosuke Tani, Yu Harabuchi, Tetsuya Taketsugu

【序論】

多原子分子の振動スペクトルは、調和近似の範囲では平衡構造におけるポテンシャル曲面の二次微分に基づき比較的簡単に見積もることができるが、実測値と定量的比較を行うためにはポテンシャル曲面の非調和性を考慮する必要がある。簡便には電子状態の計算レベルに応じたスケール因子を調和振動数にかけることにより実測値と比較・議論されてきたが、近年の分子振動理論の進展と計算機性能の向上により、第一原理非調和振動分光計算が現実のものとなってきた。実測の基本振動数は振動基底状態と振動励起状態のエネルギー差に相当するので、理論計算で基本振動数を見積もるには振動 Schrödinger 方程式を解いて固有状態を求めればよい。第一原理非調和振動分光計算では、振動 Schrödinger 方程式を解く際の求積点のポテンシャルを直接 ab initio 計算で求める (direct 法) [1]。direct 法では、ポテンシャル曲面の非調和性が高精度に取り込まれる一方で多数の ab initio 計算が必要となるため、計算コストがネックとなる。コスト削減の方策として、多原子分子の平衡構造に対し基準座標の四次多項式によるポテンシャル曲面 QFF(quartic force field)を自動生成し、VSCF/cc-VSCF 計算に用いるコードが GAMESS に実装され[2]、広く利用されるようになってきている。

非調和振動分光計算の問題点の一つとして、分子クラスターにおける分子間振動モードの振動数の過大評価があげられる。調和振動数は平衡点におけるポテンシャル二次微分で決まるが、非調和振動分光計算では基準座標で決まる求積点をデカルト座標表示に基づき分子座標に変換して ab initio 計算を行うため、分子が互いに回転して配向を変えるようなモードにおいても原子は曲線的ではなく直線的に変位させることになり、求積点のポテンシャルが過剰に高く見積もられることが原因とされる。Gordon らは、基準座標を内部座標表示にして各原子の変位を曲線的に取り扱う方法を提案しているが[3]、その適用可能性については十分には調べられていない。

【理論・計算】

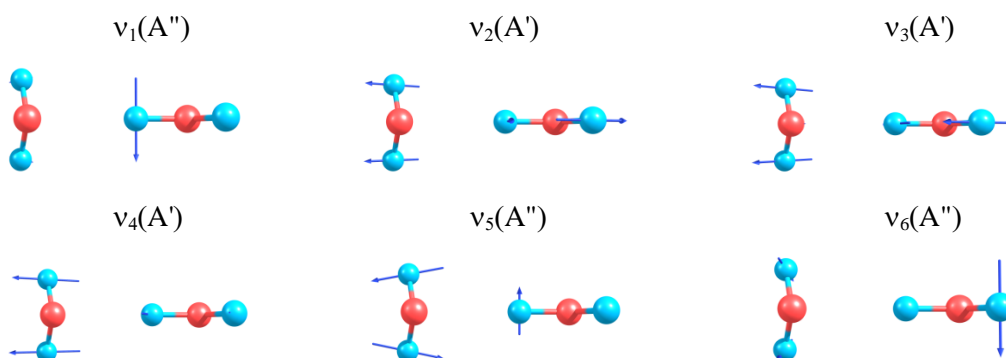
本研究では、分子クラスターの分子間モードにも適用可能な非調和振動計算手法を確立することを目指し、展開係数を決める際に内部座標による差分を導入することによりモードの特徴をより反映した QFF を生成し、非調和振動計算に適用することとした。計算対象として、原子の回転的動きを伴う振動モードを持つ HNO₂ と HNO₃、および(H₂O)₂ と(HF)₂ を選び、構造最適化・基準振動解析・非調和振動計算を行った。非調和振動計算には GAMESS に実装されている VSCF/cc-VSCF 法を適用し、direct 法、QFF 法の各々に対し、基準座標をデカルト座標表示と内部座標表示に設定した場合について計算を行った。また、非調和振動数に対するアプローチとして ab initio 分子動力学 (AIMD) 法を用いた手法[4]についても検討した。(H₂O)₂ および(HF)₂ について、分子間振動のモードに $h\nu$ に相当するエネルギーを与え、時間に沿ったポテンシャル変化をフーリエ変換することにより、振動数を見積もった。計算レベルは RHF、MP2、基底関数には Sapporo-DZP+dif、TZP+dif を用い、すべての計算は GAMESS で行った。

【結果】

HNO₂、HNO₃については、QFFの生成にデカルト座標ではなく内部座標を使うことで明らかな改善がみられた。(H₂O)₂、(HF)₂については、内部座標の取り方やQFF生成のための差分のステップ幅への依存性が大きく、一部のモードについてはVSCF計算の収束性が悪かったが、デカルト座標を用いた場合に比べ計算結果の向上が見られ、計算コストもdirect法を用いた場合に比べて大幅に削減することができた。下に、水二量体の分子間振動モードの振動数の計算結果を示す。水二量体はC_s対称を持ち、各モードはA'かA''に属する。調和振動数とcc-VSCF/QFF(デカルト座標)による振動数を比較すると、多くのモードで振動数が異常に増大しているが、cc-VSCF/QFF(内部座標)では比較的妥当な値を示している。しかし、一部A''のモードで改善しないモードも存在した。本手法の有効性を議論するために、direct法による計算も併せて行い、実験値を参照して計算結果の考察を行った。AIMDシミュレーションから振動数を見積もった結果については当日発表する。

表. 水二量体の分子間振動モードの振動数 (cm⁻¹)

	調和	非調和(cc-VSCF/QFF)	
		デカルト座標	内部座標
v ₁ (A'')	660	739	1092
v ₂ (A')	403	587	374
v ₃ (A')	202	657	220
v ₄ (A')	169	259	198
v ₅ (A'')	163	459	297
v ₆ (A'')	135	235	162



【参考文献】

- [1] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1005 (2000).
- [2] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1383 (2004).
- [3] B. Njagic and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **129**, 164107 (2008).
- [4] T. Yamada and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **452**, 315 (2008).