

Quasi-Classical Direct Ab Initio MD 法による分子内振動の解析

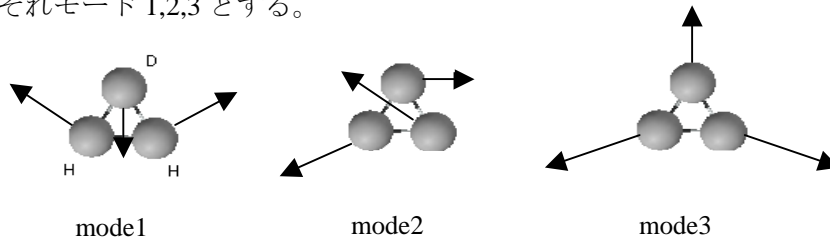
(広島大院理、広島大 QuLis) ○山田 朋範、相田 美砂子

[序]

非調和性を含んだ振動解析には様々な方法がある。その一つとして、MD計算を行ってその速度のフーリエ変換から振動数を求めるという方法がある。Quasi-Classical Direct Ab Initio MD法は、ステップ毎にab initio MO計算からエネルギーと力を求める。つまりab initioレベルで計算されているポテンシャル中で運動している分子の動きをみることができる。ところで、Newton方程式を解いて時間発展させるタイプのMDから振動数を求める際には注意しなければならない点がある。それは古典MDでは、そのフーリエ変換で得られる振動数は実測の振動数（吸収波数）とは物理的意味が異なっているということである。古典MDにおいては、分子として取り扱われているものは古典粒子であり、振動という描像も古典的である。従って実測に相当する振動数を求めるためには、古典力学と量子力学の振動数の違いを認識した上で、その違いを修正して求めなおす必要がある。このような解析は、二原子分子に関しては既に行われており、²⁾本研究ではこれを振動モードが三つある非直線三原子分子に拡張した。

[計算方法]

本研究では非直線三原子分子のモデルとして H_2D^+ を用いた。 H_2D^+ には次のような三つの振動モードがあり、それぞれモード1,2,3とする。



Quasi-Classical Direct Ab Initio MD は、初期に与えた原子座標（最安定構造）において基準振動解析を行い、基準座標の方向と零点振動エネルギー（ZPE）を求める。それぞれの方向に対してそれぞれのZPEに相当する速度を与えてMDをスタートさせる。MDがスタートしたら、ab initio MO計算でエネルギーと力を求め、次ステップの原子位置をNewton運動方程式を解くことによって求める。さらに次の位置で同様にエネルギー計算と原子位置の計算を行い、これを繰り返す。今回は次のような4種類のMD計算を行った。Case 1,2,3: それぞれモード1,2,3の方向に対してそのモードのZPEを与えた。Case 4: すべてのモードに三つのZPEの和の分だけ与えた。このMDで取り扱われるモード*i*の振動数は

$$\begin{aligned}
 \nu_{\text{classical}}^{\text{mode } i} &= \frac{\partial H}{\partial J_i} = \frac{\Delta E_{\text{quantum}}}{\Delta J_i} \\
 &= \frac{E_{\text{quantum}}(v_1, v_2, \Lambda, v_i + 1/2, \Lambda) - E_{\text{quantum}}(v_1, v_2, \Lambda, v_i - 1/2, \Lambda)}{hc}
 \end{aligned}$$

と表される。エネルギー*E*と作用変数*J*がとびとびであることから、 $\partial \rightarrow \Delta$ とした。次のエネルギー固有値((1)式)を用いてCase 1のモード1の振動数を表すと(2)式のようなになる

$$E_{\text{quantum}}(v_1, v_2, v_3) = hc\{\omega_1(v_1 + 1/2) + \omega_2(v_2 + 1/2) + \omega_3(v_3 + 1/2)\}$$

$$\begin{aligned}
& + x_{11}(v_1 + 1/2)^2 + x_{22}(v_2 + 1/2)^2 + x_{33}(v_3 + 1/2)^2 \\
& + x_{12}(v_1 + 1/2)(v_2 + 1/2) + x_{13}(v_1 + 1/2)(v_3 + 1/2) \\
& + x_{23}(v_2 + 1/2)(v_3 + 1/2) \} \quad (1)
\end{aligned}$$

$$\nu_{\text{classical}}^{\text{mode1}} = \frac{E_{\text{quantum}}(1/2, -1/2, -1/2) - E_{\text{quantum}}(-1/2, -1/2, -1/2)}{hc} = \omega_1 + x_{11} \quad (2)$$

ここで、 ω : 調和振動数、 x : 非調和定数 である。Case 4 に関しては、モード 1 の振動数は次のようになる。

$$\nu_{\text{classical}}^{\text{mode1}} = \frac{E_{\text{quantum}}(1/2, 0, 0) - E_{\text{quantum}}(-1/2, 0, 0)}{hc} = \omega_1 + x_{11} + \frac{1}{2}(x_{12} + x_{13}) \quad (3)$$

モード 2,3 も同様である。一方実測の基本音は、モード 1 の遷移に関しては、

$$\tilde{\nu}_{\text{abs}}(v_1 = 0 \rightarrow 1) = \frac{1}{hc}(E(1, 0, 0) - E(0, 0, 0)) = \omega_1 + 2x_{11} + \frac{1}{2}(x_{12} + x_{13}) \quad (4)$$

である。(3)式と(4)式では x_{11} が一つ分だけ違うことがわかる。

[結果と考察]

MD 計算で得られた速度の自己相関関数をフーリエ変換すると Table 1 Calc(b)に示した値が得られた。ここでは Case 4 の MD 計算結果のみを示したが、Case 1,2,3 についても一つずつ (それぞれモード 1,2,3) の振動数が得られる。これら計 6 つの振動数を(2)式と(3)式 (ここではモード 1 のみの式を示したがモード 2,3 に関しても同様の式が成り立つ) に対応させ、調和振動数 ω (Table 2)を代入すると 6 つの非調和定数 x (Table 3)が求まる。

Table 1 Fundamental Bands(exp,calc(a)) Classical Frequencies(calc(b)) (cm ⁻¹)				Table 2 Harmonic frequencies (cm ⁻¹)		Table 3 Anharmonic constants (cm ⁻¹)			
	Exp ⁴⁾	Calc(a)	Calc(b)	Exp ⁴⁾	Calc	Exp ⁴⁾	Calc		
mode1	2206	2226	2270	mode1	2387	2437	x_{11}	-46.0	-44
mode2	2335	2381	2432	mode2	2451	2565	x_{22}	-26.5	-51
mode3	2992	3041	3093	mode3	3214	3272	x_{33}	-56.0	-53
							x_{12}	-42.0	-39
							x_{23}	-83.0	-125
							x_{13}	-136.0	-125

x と ω を用いて、(4)式により実測の基本音に相当する振動数を求めると、Table 1 Calc(a)に示したような値になった。Calc(a)と Calc(b)を比較すると値が違っていることがわかる。これは(3)式と(4)式の違いが現れている。このように振動数の物理的意味を数式の上で基本音と等価にすることにより実測値と数値的にも近い値が得られた。

[参考文献]

- 1) R. C. Herman, W. H. Shaffer, *J. Chem. Phys.*, **16**, 5 (1948).
- 2) M. Aida, M. Dupuis, *Chem.Phys.Lett.*, **401**, 170 (2005).
- 3) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume II*, Krieger Publishing Company, 1950.
- 4) T. Amano, J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2869 (1984).