

1P079

Quasi-classical direct ab initio MD を用いた振動解析：

水の基本音と IR および Raman スペクトル

(広島大院理¹、広島大QuLiS²) 山田 朋範^{1,2}、相田 美砂子^{1,2}

[はじめに]

これまで量子化学計算が化学の分野で発展するに従って、分子振動を解析する手法についても、非調和性を含める様々な解析手法が開発されてきた。我々は、分子構造の時間変化を表すのに用いられる分子動力学 (MD) 計算に注目し、これを用いて振動解析の研究を行っている[1]。MD 計算を振動解析に用いる場合には注意すべき重要な点がある。例えば、通常用いられる MD 計算ではポテンシャル曲面はモデル関数により近似して表されている。しかし大きな分子系では ab initio MO 計算の結果と正確に合うようなポテンシャル関数を構築するのは困難となる。また、MD でシミュレートされる原子核の振動運動は古典力学に沿ったものであるため、量子力学に支配される現実とは異なり、古典力学と量子力学の関係に注意しなければならない。それらの注意点を考慮した方法として我々は Quasi-classical direct ab initio MD を用いることによって、実測と定量的に結びついた計算値を得る手法の開発をすすめている。ここでは水分子の基本音、および非調和性を含んだ Raman と IR スペクトルを求めた結果を報告する。

[計算]

基本音

実測される振動数を式で表すためにベクトル \mathbf{m} 、 \mathbf{n} を、振動量子数 m_j 、 n_j を要素に持つ振動固有状態を表すものとして用いる。状態 \mathbf{m} から \mathbf{n} への遷移で実測される振動数 $\nu_{\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}}$ は、次のように変形することにより古典力学の振動数 $\nu^{\text{classical}}$ を用いて表すことができる[2]。

$$\nu_{\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}} = \frac{1}{h}(E_{\mathbf{n}} - E_{\mathbf{m}}) \cong \frac{1}{h} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial E_{(\mathbf{n}+\mathbf{m})/2}}{\partial n_j} \right) (n_j - m_j) = \frac{1}{h} \times h \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial E_{(\mathbf{n}+\mathbf{m})/2}}{\partial J_j} \right) (n_j - m_j) = \sum_{j=1}^N \nu_j^{\text{classical}} (n_j - m_j)$$

ここで J_j は作用変数で量子力学では $J_j = h(\nu_j + 1/2)$ であり、添字 j は j 番目の振動モードを意味する。また古典力学ではエネルギー E を J で偏微分したものが振動数であることを用いている。ここで偏微分は $(\mathbf{m} + \mathbf{n})/2$ で行われる。これは上の式変形で現れた $\nu^{\text{classical}}$ が状態 $(\mathbf{m} + \mathbf{n})/2$ の振動数であることを意味する。例として、ゼロ点振動状態を $\mathbf{0} = (0,0,0)$ 、振動モード 1 の第一励起状態を $\mathbf{1}^1 = (1,0,0)$ として表すと振動モード 1 の基本音 $\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^1}$ は、それぞれのベクトルの要素を上式に当てはめて

$$\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^1} = \nu_1^{\text{classical}}$$

となる。上でも示したようにそのときの系の状態は $(\mathbf{0} + \mathbf{1}^1)/2$ である。つまりこのような定常状態を古典振動子でつくることができれば、そのときのモード 1 の古典振動数 $\nu_j^{\text{classical}}$ は基本音 $\nu_{\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{1}^1}$ と同じになる。

Quasi-classical direct ab initio MD

これを具現化するために Quasi-classical direct ab initio MD を次のように実行する。

1. 分子の安定構造を求め、その構造で調和振動数および振動モードを求める。
2. その構造においてそれぞれの振動モードの方向に振動量子数が $\nu_1=1/2$, $\nu_2=0$, $\nu_3=0$ のharmonic な振動エネルギーに相当する運動エネルギーを与え、MD計算をスタートさせる。

以上のようにしてスタートするMDは、各振動モードのエネルギーが保存されている限り

$(0+1^1)/2$ の定常状態になっている。よってこのMDで得られるトラジェクトリーをFourier変換しモード1の振動数を求めるとそれが基本音 $\nu_{0 \rightarrow 1^1}$ である。また、このMDはモデル関数でポテンシャル曲面を求めるのではなく、各ステップでab initio MO法計算を行い正確なポテンシャルエネルギーを求めている。従って得られる振動数も精度良く実測値と比較できるものが得られる。ここに示したMDは振動モード1の振動数を求めるためのトラジェクトリーであり、モード2、3の振動数を求めるMD計算も同様にそれぞれ $\nu_1=0, \nu_2=1/2, \nu_3=0$ 、 $\nu_1=0, \nu_2=0, \nu_3=1/2$ として行う。

IR Spectra and Raman Spectra

Quasi-classical direct ab initio MDを用いた振動解析の他の例として非調和性を含めたIRおよびRaman Spectraが求まることを示す。実測されるこれらのスペクトルはそれぞれdipole momentおよびpolarizability自己相関関数のフーリエ変換から求まることを用いる[3]。

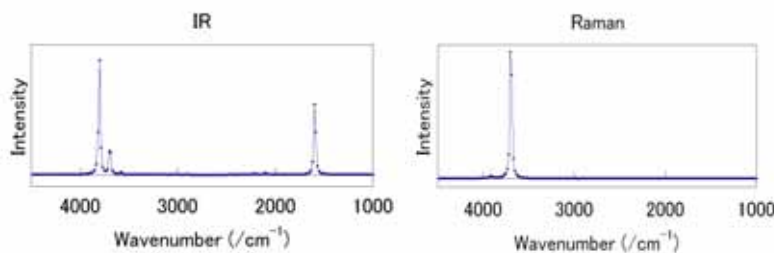
$$a(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \dot{\mu}(\tau) \cdot \dot{\mu}(0) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau, \quad e(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle \ddot{\mathbf{u}}(\tau) \cdot \ddot{\mathbf{u}}(0) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau$$

これらの値の時間変化を精密にシミュレートするためには各ステップの核配置で変化する電荷分布と電子状態を正確に計算することが重要になってくる。この点においても各ステップでab initio MO法計算を行うab initio MDを用いることはその特性がうまく生かされる。

スペクトルピークの相対強度を求めるために系がゼロ点振動の定常状態にあると考える。従って上に示したQuasi-classical direct ab initio MDと同じ計算手順で、 $\nu_1=0, \nu_2=0, \nu_3=0$ に相当する運動エネルギーをそれぞれの振動モードの方向に与えるMD計算を行う。MDの各ステップで得られるdipole momentとpolarizabilityの時間変化からそれぞれIRとRamanスペクトルを計算する。

[結果]

MDから得られた基本音(右表)およびIRとRaman Spectra(下図)を示す。右表には基準振動解析によって得られる調和振動数の値も示した。水一分子の振動モードは三つあるので、振動数の小さい順番に ν_1 (変角)、 ν_2 (対称伸縮)、 ν_3 (非対称伸縮)とした。今回我々が用いたab initio MO法計算はMP2/aug-cc-pVTZである。MDのtime stepは0.1 fsで、step数は30000である。



H ₂ O		
	MD	Exp[4]
MP2/aug-cc-pVTZ		
ν_1	1578	1595
ν_2	3641	3657
ν_3	3751	3756
ω_1	1629	1654
ω_2	3821	3825
ω_3	3946	3936

(in cm⁻¹)

ν : fundamental frequency

ω : harmonic frequency

参考文献

- [1] M. Aida, M. Dupuis, Chem. Phys. Lett. 401 (2005) 170.
- [2] D.W. Noid, M.L. Koszykowski, R.A. Marcus, J. Chem. Phys., 67 (1977) 404.
- [3] M. Aida, M. Dupuis, J. Mol. Struct. (Theochem) 633 (2003) 1555.
- [4] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger, Florida, 1991.