

3P068

分子内振動を取り込んだ分子間ポテンシャルの開発

(豊田中研) 倉本 圭・ 佐々木 慈・金城 友之・兵頭 志明

e1338@mosk.tytlabs.co.jp

(緒言)

分子間相互作用は分散力・双極子 - 双極子・双極子 - 誘起双極子相互作用で評価されることが多い。これらの相互作用は分子内の運動に起因する項が考慮されていないことが多い。本研究では、分子内の自由度に起因する項である分子内振動を分子間ポテンシャルに取り入れた相互作用ポテンシャルを作成し、その評価を行った。

(方法)

多粒子系の力学的状態は位相空間の点で表される。時々刻々変化する系の状態を表す位相点を (t) とし、位相点が運動する場としての位相空間の座標を Γ とする。この力学系の運動は位相空間密度

$$f(\hat{\Gamma}(t); \Gamma) \equiv \delta(\hat{\Gamma}(t) - \Gamma) \equiv \prod_{\alpha, i} \delta(\hat{r}_{\alpha i}(t) - r_{\alpha i}) \delta(\hat{p}_{\alpha i} - p_{\alpha i})$$

によって記述される。ここで $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である。系のハミルトニアンを H とすると、位相空間密度 $f(\hat{\Gamma}(t); \Gamma)$ の時間発展方程式は、

$$\frac{\partial f}{\partial t} = iL f$$
$$iL \equiv - \sum_{\alpha, i} \left(\frac{\partial H}{\partial \hat{r}_{\alpha i}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{p}_{\alpha i}} - \frac{\partial H}{\partial \hat{p}_{\alpha i}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{r}_{\alpha i}} \right)$$

であり、リウビル方程式と呼ばれる。系の自由度を重心座標と内部座標（相対座標）にわけ、重心の自由度に注目して式を変形すると、

$$\hat{\Gamma}(t) = (\hat{\Gamma}_S(t), \hat{\Gamma}_R(t))$$
$$\hat{\Gamma}_S(t) \equiv (\{\hat{R}_\alpha(t)\}, \{\hat{P}_\alpha(t)\})$$
$$\hat{\Gamma}_R(t) \equiv (\{\hat{s}_{\alpha i}(t)\}, \{\hat{p}_{\alpha i}(t)\})$$

となる。添字 S は重心自由度、 R は内部自由度を表すものとする。ここで重心自由度に関する位相空間密度を次のように定義する。

$$f_S(\hat{\Gamma}_S(t); \Gamma) \equiv \prod_{\alpha} \delta(\hat{R}_\alpha(t) - R_\alpha) \delta(\hat{P}_\alpha(t) - P_\alpha)$$

対応するリウビル方程式は

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} = iL f_s$$
$$iL \equiv -\sum_{\alpha} \left(\frac{\partial H}{\partial \hat{R}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{P}_{\alpha}} - \frac{\partial H}{\partial \hat{P}_{\alpha}} \cdot \frac{\partial}{\partial \hat{R}_{\alpha}} \right) + (\text{内部自由度})$$

となる。本研究では、この方程式における内部自由度部分を分子内振動として考える。

例として水分子の2量体の相互作用を考える。2分子間に働く力を、重心間距離ごとにプロットし、分子内振動の寄与と分割することを試みた。評価には *ab initio* molecular dynamics 計算を用いた。計算法は B3LYP/6-31G(D) であり、水2分子間の重心間距離を固定する拘束条件のもと、温度は 298K、1ステップの時間は 0.25fs、計算ステップ数は 1000 とした。

(結果と考察)

2分子間の平均力を図1に示す。分子内振動により、重心間の距離に対して決まる力には幅があることがわかり(図1のエラーバーで表示)、その幅は重心間距離が小さいときの方が大きいことがわかった。

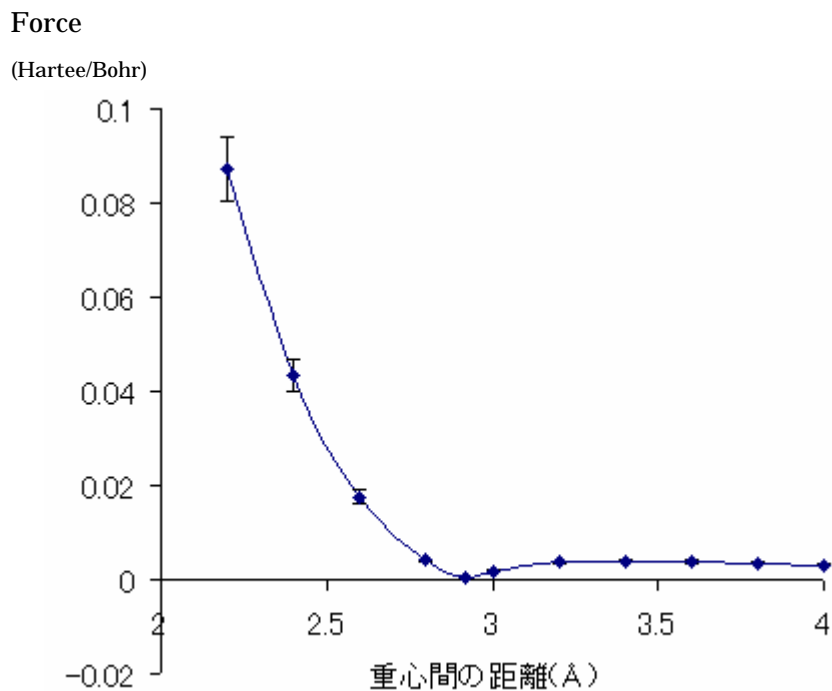


図1. 水の2量体間に働く力と重心間距離のプロット
(エラーバーは分子内振動による寄与)