

3B2b

Quasi-classical direct ab initio MD 法を用いた

多原子分子の IR および Raman スペクトル

(広島大院理、広島大 QuLiS) ○山田 朋範、相田 美砂子

tomonori-y@hiroshima-u.ac.jp

[はじめに]

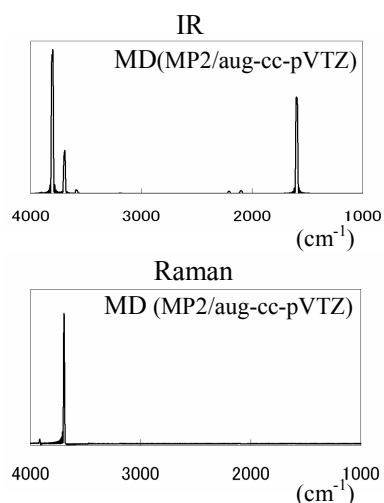
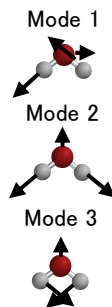
IR や Raman スペクトルを量子化学計算から予測することが近年様々なレベルで可能になった。頻繁に用いられる手法である分子を調和振動子で近似する基準振動解析だけでなく、非調和性を含んだ計算手法も開発されている。しかし、非調和性を含めた多くの計算手法では、ポテンシャルエネルギーの基準座標に関する高次微分を求めることで非調和性を含めており、その計算には多くの時間がかかる。より少ない計算コストで効率よく非調和性を含める手法の開発が期待されている。我々は、非調和性を含めた振動数やスペクトル強度を計算する他の手法として、Molecular Dynamics(MD)のトラジェクトリーからスペクトルを計算する方法を開発している。

[方法と結果]

本研究で用いる Quasi-classical direct ab initio MD では、MD の各ステップで ab initio MO 法から電子エネルギーを計算する。つまり各ステップでポテンシャルエネルギーを求めながら運動方程式を解くので、正確な核の動きが計算できる。MD の核の運動は古典力学の運動方程式に基づいている。従って実測の振動数を求めるには、古典力学と量子力学の対応関係を考慮して適切な MD 計算を行わなくてはならない。結果のみを示すと、実測の i 番目の基本音を求めるには $n_1=0, \dots, n_i=1/2, \dots, n_N=0$ のように、モード i の量子数だけ $1/2$ に相当する振動エネルギーを与えた MD 計算を行う。Quasi-classical direct ab initio MD では、次のような方法で核の初速度を与えることで、任意の振動量子数 n_1, \dots, n_N に相当するエネルギーでの振動をシミュレートできる。まず、分子の安定構造で基準振動解析を行い、すべての振動モードとそれぞれの振動モードの調和振動数 $\nu_{\text{harm}}^i (i=1, \dots, N)$ を求める。次に、安定構造において、指定した振動量子数 n_1, \dots, n_N に対して $h\nu_{\text{harm}}^i (n_i + 1/2) = \dot{Q}_i^2 / 2$ を満たすように、全ての振動モードの方向に初速度 $\dot{Q}_i (i=1, \dots, N)$ を与える。

この MD を用いた手法を水一分子に適用して計算を行った振動数とスペクトルの計算結果と、非調和性を含んだ他の手法(二次摂動法 (PT)、Vibrational Self-Consistent Field(VSCF)) の振動数計算の結果を示す。MD 計算により、他の手法と同様に実測値に近い振動数が得られた(下表)。また IR と Raman スペクトル強度を求めることができた(右図)。

(cm ⁻¹)	Harmonic frequency		Fundamental frequency			
	Calc.	Exp. ¹	(MP2/aug-cc-pVTZ)			
			PT	VSCF ²	MD	Exp. ¹
Mode 1	3946	3936	3758	3738	3751	3756
Mode 2	3821	3825	3646	3652	3641	3657
Mode 3	1629	1654	1578	1561	1578	1595



1) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I, Volume II, Krieger Publishing Company, 1950.

2) G. M. Chaban, *J. Chem. Phys.*, **111**, 1823 (1999).