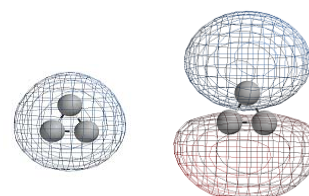


1B2b Direct ab initio MD 法を用いた多原子分子の 非調和性の研究

(広島大院理)

○山田朋範・相田美砂子

近年、日常的に行われている基準振動解析は、分子を調和振動子に単純化して取り扱っている。ここではこの近似のもとで生ずる実際の分子の挙動からのずれ、即ち非調和性をdirect ab initio MD を用いて考察する。この手法は各位置でab initio MO計算によってエネルギーを求め、解析的なポテンシャルの式を用いずにポテンシャル曲面を計算しながらMD計算を行っている。したがって、得られるポテンシャルエネルギーは非調和項と交差項を含んだ実際のものを再現している。このような研究は二原子分子(D₂)に関してはすでに行われているので、本研究では非直線三原子分子(DH₂⁺(Figure 1))について行った。この分子を選んだ理由はかかる計算時間が少ないことと3つの振動モードがどれも縮重していないことからである。本研究では基準振動解析とMDから振動数を求めた (Table 1)。MDから振動数を求める方法は、双極子モーメントおよび速度の自己相関関数C(t)のFourier変換からそれぞれIRおよびPowerスペクトルの強度と吸収波数が得られることを利用している。



HOMO -32.945 eV
LUMO -5.205 eV

HF/6-311G**

Figure 1

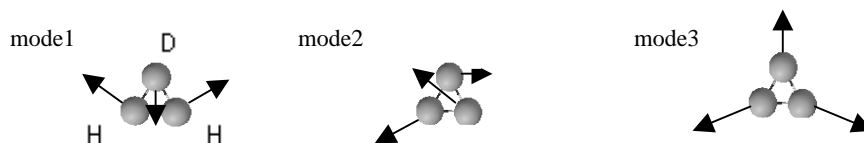
$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int C(t) \exp(-i\omega t) dt \quad C(t) = \langle x(0)x(t) \rangle$$

これにより得られる振動数は分子の振動数そのもので、基準振動解析の結果得られる振動数とは異なるが、それだけでなく実測の電磁波の吸収波数とも物理的意味が異なる。¹⁾これら3種類の数値はすべて異なる意味をもっている。

Table 1 (単位はcm⁻¹, 各振動モードはFigure2に示す。)

	experimental ²⁾	normal vibrational analysis					MD
		HF		MP2		CISD	HF
		6-311G**	aug-cc-pVTZ	6-311G**	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	6-311G**
mode1	2205.80	2481.99	2479.38	2429.36	2437.10	2395.09	2301.59
mode2	2335.49	2612.13	2612.66	2553.38	2565.28	2519.94	2501.73
mode3	2992.41	3334.66	3309.26	3288.62	3271.68	3223.16	3135.50

Figure2



(1)G. Herzberg, Krieger Publishing Company, Molecular Spectra and Molecular Structure Volume 1, Volume 2, 1950. (2)T. Amano, J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2869 (1984).