

## 水の 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

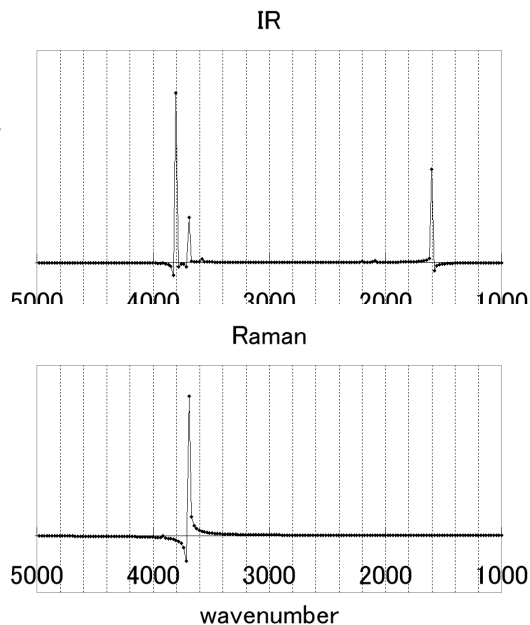
[はじめに] MD計算は、非調和性を含んだ振動解析として有用な手法の一つとなりうる。我々はQuasi-classical direct ab initio MD法を用いた振動解析の研究を行っており、単に数値的に実測の振動数を再現するのではなく、古典力学のMDと量子力学の実測それぞれの振動数の物理的意味を合わせることでこれらを定量的に結びつけることを目的として研究を進めている。D<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>D<sup>+</sup>を対象に行った解析では、高レベルの計算手法を用いて数値的にも実測に近い値を得ることに成功した<sup>(1)</sup>。今回我々は水分子を対象にして実測と等価な振動数を求め、さらにIRおよびRamanスペクトルに相当するものを計算から求めた。

[方法と結果] <1. 実測の振動数> Quasi-classical direct ab initio MD 法は、計算の初期で最安定構造の分子に対して基準振動の方向にエネルギーを与え MD 計算をスタートさせる。MD のステップごとに ab initio MO 計算からポテンシャルエネルギーおよびその一次微分を求め、次ステップの核位置の予測を Newton 方程式に基づいて行う。ab initio MO 計算で得られる各 Mode の harmonic な振動エネルギー

$$E_{\text{harm}} = \sum_{i=1}^n E_i(v_i) \quad E_i(v_i) = h\nu_i(v_i + \frac{1}{2})$$

において $v_1=0, v_2=0, \dots, v_i=1/2, \dots, v_n=0$ のエネルギーをMD計算の初期で与えると、得られるMode  $i$ の振動数は実測の基本音と定量的に結びつく<sup>(2)</sup>。得られた振動数を下表に示した。

<2. IR および Raman スペクトル> この MD は、各ステップで ab initio MO 計算により分子の双極子モーメントおよび分極率を求めることが可能である。そうして得られるこれらの物理量の Power スペクトルを求めると、それぞれ IR および Raman スペクトルに相当するものが得られる<sup>(3)</sup>。右図は水一分子を対象に行った計算結果(MP2/aug-cc-pVTZ)である。



	calc(MP2/aug-cc-pVT)		exp <sup>(4)</sup>
	harmonic	fundamental	
Mode 1	1628.93	<b>1578</b>	<b>1595</b>
Mode 2	3820.90	<b>3641</b>	<b>3657</b>
Mode 3	3945.78	<b>3751</b>	<b>3756</b>

(参考文献) (1)M. Aida, M. Dupuis, *Chem.Phys.Lett*, **401**, 170 (2005). (2)D. W. Noid, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **67**, 404 (1977).

(3)M. Aida, M. Dupuis, *J.Struct.Mol.(Theochem)*, **633**, 247 (2003). (4)G Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Volume I, Volume II*, Krieger Publishing Company, 1950.