

【序】分子動力学法 (MD) は、化学反応や分子の性質を知るための手法として広く用いられてきた。我々は、古典力学と量子力学の対応関係を考慮し、分子の振動固有状態を MD でシミュレートする。これにより水分子の IR と Raman スペクトルの強度と基本音、および回転スペクトルや電子線回折から得られる OH 間距離と HOH 角に相当する値を計算する。

【quasi-classical direct ab initio MD】振動固有状態を MD でシミュレートするために、次のような方法で MD 計算をスタートさせる。まず ab initio MO 法による構造最適化を行って安定構造を求める。次にその構造で基準振動解析を行って調和振動数 ν^{harm} と各モードの方向を求める。そして、すべてのモードの振動量子数 $n_i (i=1, \dots, N)$ を指定し、それぞれのモードのエネルギーが $h\nu_i^{\text{harm}}(n_i + 1/2)$ となるような運動エネルギーを各モードの方向に与える。

【基本音の計算】古典力学と量子力学の対応関係¹によると、振動モード i の基本音に相当する古典の振動数は、そのモード i の方向に $n_i=1/2$ 、その他のモード j に $n_j=0$ に相当するエネルギーを与えた場合のものである。H₂O には 3 つの振動モードがあるので、すべての基本音 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 を求めるために、 $(n_1, n_2, n_3)=(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$ の 3 パターンの MD 計算を行う。このようにして得られたトラジェクトリーを Fourier 変換することにより基本音を求めた (Table 1)。MD 計算により、Direct VCI (Virtual Configuration Interaction)² から得られた値と同様に実測値に近い値が得られた。

【構造パラメータの計算】構造パラメータの計算には $(n_1, n_2, n_3)=(0, 0, 0)$ の固有状態の MD 計算を行う。実測から得られる構造パラメータは、振動固有状態の平均値である。 $(0, 0, 0)$ の MD の各ステップで得られる値から、それぞれの定義に従って平均をとった (Table 2)。平衡構造のパラメータ r_e 、 θ_e は構造最適化から求めた。このようにして得られた構造パラメータは実測と良い一致を示した。

Table 1. Fundamental Frequencies (in cm⁻¹)

	This work	Direct VCI ²	Expt ³
	MP2/aug-cc-pVTZ		
ν_1 (symmetric)	3641	3647	3657
ν_2 (bending)	1578	1576	1596
ν_3 (antisymmetric)	3751	3760	3756

Table 2. Geometrical Parameters (in Å and degrees)

	This work	Expt ^{3,4,5}
MP2/aug-cc-pVTZ		
r_e	0.9596	0.9572
θ_e	104.21	104.34
r_z	0.973	0.9714
θ_z	104.15	
r_g	0.976	0.974
r_0	0.962	0.956
θ_0	104.74	105.11

[Reference]

[1] M. Aida, M. Dupuis, Chem. Phys. Lett. 401 (2005) 170. [2] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao, M.S. Gordon, J. Chem. Phys. 113 (2000) 1005. [3] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger, Florida, 1991. [4] W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyler, J. Chem. Phys. 24(6) (1956) 1139. [5] K. Kuchitsu, L.S. Bartell, J. Chem. Phys. 36(9) (1962) 2460.