

# 量子多成分系分子理論の H/D 同位体化合物の 赤外分光計算への適用性評価

(広大院先進理工<sup>a</sup>) ○片岡和樹<sup>a</sup>・兼松佑典<sup>a</sup>・石元孝佳<sup>a</sup>

Evaluation of the applicability of multicomponent quantum mechanics to  
the calculation of infrared spectra of H/D isotope compounds

(Hiroshima Univ.<sup>a</sup>) Kazuki Kataoka<sup>a</sup>, Yusuke Kanematsu<sup>a</sup> Takayoshi Ishimoto<sup>a</sup>

Quantum mechanics (QM) calculations commonly used in infrared spectroscopy calculations are based on the Born-Oppenheimer approximation and the harmonic vibration approximation, and thus the calculated values contain errors stemming from these approximations. Such errors are particularly strong for vibrations involving hydrogen nuclei with large quantum fluctuations and often hinder attribution. A possible solution of this issue is the multicomponent quantum mechanics (MC\_QM), which extends QM to quantum multicomponent system. MC\_QM is expected to provide higher accuracy and enable the analysis of H/D isotope effects by treating nuclei quantum mechanically, like electrons. However, the improvement in accuracy through the application of MC\_QM to infrared spectroscopy has not been confirmed. To investigate the suitability of MC\_QM for infrared spectroscopy, we performed calculations of vibration frequencies for several H/D substituents using MC\_QM and compared them with conventional QM calculations and experimental data. The results demonstrated that MC\_QM values exhibit improved reproducibility to experimental values by incorporating nuclear quantum effects.

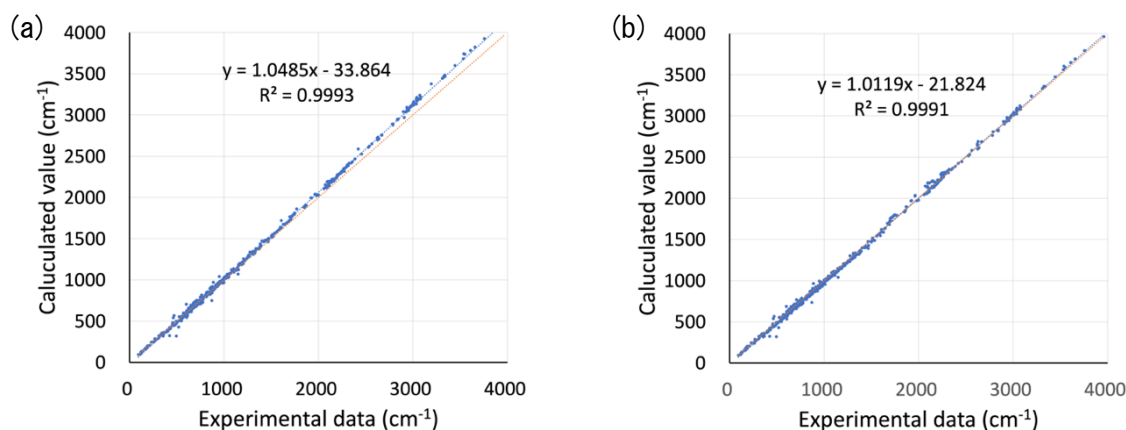
**【序論】** 赤外分光法は、物質の分子構造や状態の解析のために幅広く利用される分光学的手法であり、吸収した赤外領域の光の強度や波数に基づいて分子の情報を得ることが可能である。今日では、赤外分光スペクトルから分子の基準振動を帰属するために、量子化学計算(QM)が広く用いられている。しかし、一般的な赤外分光計算は Born-Oppenheimer 近似および調和振動近似に基づいているため、その計算値はこれらの近似に由来する誤差を内包している。特に、量子揺らぎの大きい水素原子核が関与する振動において、その誤差は強く顕在化し、しばしば帰属の妨げとなる。誤差の補正手段として経験的係数を用いたスケージング法やポテンシャルエネルギー曲面の高次勾配に基づく非調和補正法などが存在するが、前者は計算条件や波数領域によって係数が異なる点、後者は高計算コストのために大きな系での適用が困難な点から、いずれも汎用的であるとは言い難い。このような課題に対処する方法として、量子多成分系分子理論 (MC\_QM) [1]が挙げられる。MC\_QM は原子核の量子揺らぎを考慮しながら電子状態を決定する手法で、各種物性値計算に核量子効果を効率的に取り込むことが可能であるため、誤差の解消が見込める。実際に MC\_QM の適用により、<sup>1</sup>H NMR スペクトルや回転スペクトルなどの分光物性値の計算において実験値の再現性の向上が確認されている [2-4]。しかし、赤外分光計算については MC\_QM の適用例がまだ報告されていない。そこで本研究では QM および MC\_QM を用いて基準振動数を算出し、実験値と比較することで、MC\_QM の赤外分光計算への適用性評価を行った。また、赤外分光計算において最適な原子核の軌道指数を評価するために、先行研究で変分最適化によって得られた値 [5]と比較することで、軌道指数の最適化による有意な定量性の改善の有無を検証した。

**【計算詳細】** まず、詳細な評価のため、4種の小分子とそのH/D同位体置換体についてQMとMC\_QMによる基準振動数の算出を行い、実験値と比較することでMC\_QMの適用性評価を行った。評価指標には実験値に対しての平均絶対誤差(MAD)を用いた。計算手法はQMにDFT、MP2、CCSD(T)と、それらを量子多成分系に拡張したMC\_QMにMC\_DFT、MC\_MP2、MC\_CCSD(T)を用いた。MC\_QMでは全ての水素を量子的に扱い、水素原子核の基底関数には1s-GTFを採用し、軌道指数には先行研究の値を適用した。DFT、MC\_DFTは汎関数にB3LYP、基底関数系は全ての計算手法でaug-cc-pVTZを採用した。計算プログラムはMC\_QMを実装した開発版Gaussian16を用いた。また、より多くの分子での適用性検証のため、H/Dを含む72種の分子について基準振動数のベンチマークを行った。さらに、軌道指数の最適化としてMC\_DFTおよびMC\_MP2についてエネルギーの変分的最適化とMADを最小化する軌道指数の最適化を行った。

**【結果・考察】** 4種の小分子とその同位体置換体について、QMとMC\_QMの基準振動数計算値( $\omega$ )とそのH/D同位体シフト値( $\delta_{H/D}$ )を実験値からの平均絶対偏差(MAD)で評価し、全分子で加重平均をとったMADを示した(Table. 1)。さらにDFTおよびMC\_DFTについてのベンチマークの結果も示した(Fig. 1)。これらの結果からMC\_QMの適用によって実験値の再現性の向上が確認できた。また、水素基底関数の軌道指数の最適化を行ったが、有意な定量性の改善はみられなかった。したがって、MC\_QMによる赤外分光計算においては軌道指数の最適化をせずとも先行研究の値の採用で十分だと示された。他の計算手法での適用性評価、軌道指数最適化の詳細な結果については当日報告する。

**Table 1.** MAD of all molecules in QM and MC\_QM.

	$\omega_H$	$\omega_D$	$\delta_{H/D}$
DFT	91.6	41.4	50.1
MP2	121.6	63.2	58.4
CCSD(T)	107.6	53.1	54.5
MC_DFT	28.8	15.8	17.5
MC_MP2	47.4	26.2	21.4
MC_CCSD(T)	33.0	18.2	18.9



**Fig.1** (a) Plot of calculated DFT values against experimental values for the same vibration mode. (b) Plot of calculated MC\_DFT values against experimental values for the same vibration mode.

#### 【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., 360, 494 (2002).
- [2] Y. Kanematsu, M. Tachikawa, J. Chem. Phys., 140, 164111 (2014).
- [3] Y. Kanematsu, M. Tachikawa, J. Phys. Chem. A., 119, 4933 (2015).
- [4] T. Ishimoto, Y. Ishihara, H. Teramae, M. Baba, U. Nagashima, J. Chem. Phys., 128, 184309 (2008).
- [5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, U. Nagashima, Int. J. Quantum Chem., 109, 2677-2694 (2009).