

非調和性を考慮した瞬間振動状態解析法の開発

(東大院工, JST-CREST) ○八木清, 平尾公彦

【序】孤立系の分子の振動状態は平衡構造近傍のポテンシャル曲面を基準座標で展開し、振動のシュレーディンガー方程式を解くことで求められる。しかし、溶液中やたんぱく質中などの特殊な環境におかれた分子は決定的な平衡構造・振動数は存在せず、系全体の熱ゆらぎによりそれらは一定の幅を伴って観測される。凝縮系や生体系を扱った古典分子動力学 (molecular dynamics: MD) 計算では、ある時刻における瞬間的な構造における調和振動数 (instantaneous normal mode: INM) を求め、その時間変化が調べられてきた。しかし、MD 計算の各ステップの構造は安定構造ではないため、そこで決められる調和振動数は定性的に破綻することもあり、大きな問題とされてきた。本研究では MD 計算の各ステップにおいて非調和性まで考慮した振動計算を行うことで、熱運動による振動数の揺らぎを高い信頼性で計算できる手法を新たに提案する。この方法をフラレンに内包された水分子へ応用する。フラレン内で熱運動する水分子の OH 伸縮振動の振動数の時間変化を解析する。

【方法】まず、系を注目する部分系とそれ以外に分割する。部分系が孤立に存在する時の平衡構造、調和振動数と基準座標を求める。部分系を平衡構造に固定し、それ以外の環境は自由に動ける状態で MD 計算を実行する。得られた古典トラジェクトリーに沿って非調和振動状態計算を実行することで、振動数の時間変化を求められる。振動スペクトルは、例えば次の相関関数のフーリエ変換により得られる、

$$C(t) = \sum_k e^{-i\langle\omega_k\rangle t} \langle M_k(t) \rangle \langle \phi_k(t) \rangle, \quad (1)$$

$$\langle \phi_k(t) \rangle = \exp \left[\int_0^t d\tau (t-\tau) \langle \delta\omega_k(\tau) \delta\omega_k(0) \rangle \right]. \quad (2)$$

ここで $\langle\omega_k\rangle$ 、 $\langle M_k(t) \rangle$ は振動数と遷移双極子モーメントの相関関数の平均で、 $\delta\omega_k(t)$ は各時刻での振動数の平均値からのずれである。より簡便な方法として、単純に振動数の時系列を用いてヒストグラムを作ることでスペクトルを求められる。ただし、この場合、motional narrowing が無視されるためスペクトルは実際より幅が広がる。本研究では後者を用いた。

部分系を平衡構造に固定した制限付きの MD 計算は INM 法でも用いられるが、INM 法では部分系の構造緩和が十分に考慮されないのが問題であった。しかし非調和計算を行うことでこの欠点は克服される。非調和計算では数値グリッドを用いてポテンシャルが表現され、その中に真の最安定構造が含まれるからである。数値グリッドを十分大きくとることで正確に構造緩和とそれに伴う振動数変化を記述できる。またどのような構造に固定するか、という任意性も排除される。

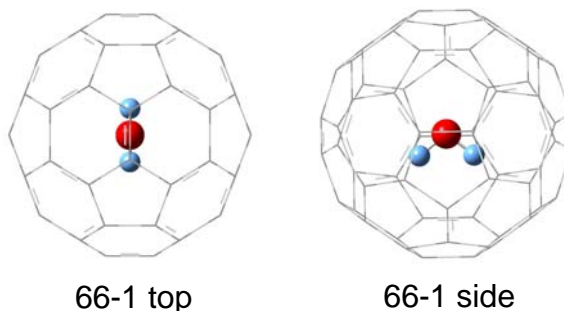


図 1. フラレンの 2 つの 6 角形の真ん中を上下に結ぶ線上に水分子を配置した水内包フラレン。

【結果】 本研究では具体的な系としてフラーレンに内包された水分子の振動計算を行った。図 1 に示すようにフラーレン内部は水分子にとって空間的に十分ゆとりがあり自由に運動できる。フラーレンの電子は柔らかいため水分子の双極子モーメントを打ち消す方向へ電荷が移動する。これは水単体の双極子モーメントが 1.93 Debye であるのに対し、水内包フラーレンでは水分子の構造そのものはほとんど変化しないにも関わらず 0.58 Debye と大幅に減少していることから分かる。つまり、水はフラーレン内部で形成された電場の中に存在しており、それに応じて振動数がシフトする。

表 1. 水分子がフラーレン内で様々な配向を取るときの相対エネルギー(ΔE)、および OH 対称伸縮、逆対称伸縮振動の調和と非調和振動数. 計算方法には B3LYP 法, 基底関数は水に cc-pVDZ, 炭素に STO-3G を用いた。

	ΔE (kcal mol ⁻¹)	Harmonic Frequencies			Anharmonic Frequencies				
		Sym-OH	$\Delta\nu$	Asym-OH	$\Delta\nu$	Sym-OH	$\Delta\nu$	Asym-OH	$\Delta\nu$
H ₂ O		3750.9		3852.3		3578.2		3660.3	
H ₂ O@C ₆₀									
66 1	0.40	3776.3	25.4	3855.2	2.9	3571.2	-7.0	3644.1	-16.1
66 2	0.33	3786.1	35.2	3860.0	7.7	3602.6	24.3	3642.5	-17.8
6 1	0.14	3776.3	25.4	3853.0	0.6	3592.8	14.6	3645.4	-14.8
6 2	0.92	3781.6	30.7	3884.4	32.1	3579.3	1.1	3650.0	-10.3
5 1	0.26	3774.7	23.8	3849.7	-2.7	3595.1	16.9	3638.4	-21.9
5 2	1.13	3778.3	27.4	3883.1	30.8	3578.5	0.3	3652.6	-7.6
56 1	0.38	3740.5	-10.4	3822.0	-30.3	3598.8	20.6	3650.2	-10.0
56 2	0.00	3742.6	-8.3	3828.0	-24.3	3593.0	14.8	3651.4	-8.9

さまざまな水の配向に対して OH 対称・逆対称伸縮振動数を求め、表 1 にまとめた。水単体の振動数と比較し 30 cm⁻¹ 程度のシフトが見られる。調和振動数は多くの場合ブルーシフトするが非調和計算では逆対称伸縮はおおむねレッドシフトしている。また配向によってもシフトの方向は一様ではない。表にあげた配向はいずれも 1 kcal/mol 程度のエネルギー差に入っており、熱的に到達可能である。

上の結果を踏まえ、水分子を剛体として扱い、炭素原子とフラーレン内の水の相対回転を運動自由度とする 10K と 100K の温度一定 MD 計算を実行した。計算方法には ONIOM 法 (high level として水に B3LYP/cc-pVDZ, low level として PM3) を用いた。1ps の平衡化の後、1ps のトラジェクトリーに沿って非調和振動計算を行った。図 2 にそのスペクトルを示す。100K のスペクトルが高振動数側へ大きく広がっている様子が分かる。詳細な解析は当日発表する。

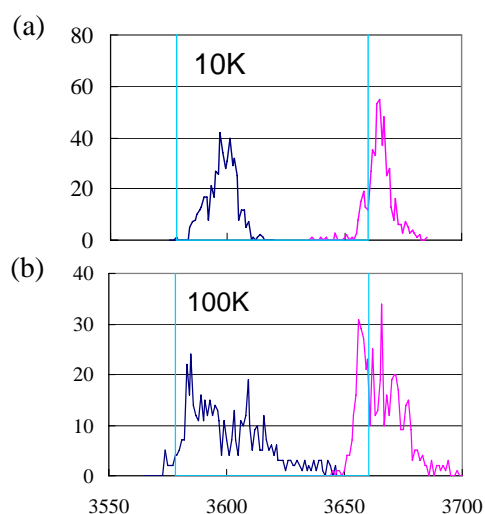


図 2. (a) 10K, (b) 100K におけるフラーレンに内包された水分子の振動スペクトル. 水色の線は水単体の振動数の位置を示す。