

(広島大院理、広島大 QuLiS) ○山田 朋範、相田 美砂子

【序】

赤外やラマン分光法は、分子構造を知るための重要な手段であり、理論計算からシミュレートする研究も広くなされている。近年では、分子の非調和性を考慮した精度の高い計算も可能になってきた。分子動力学法 (MD) も、効率よく振動スペクトルを計算する有力な方法として注目されている。本研究では、quasi-classical direct ab initio MD 法による振動スペクトルの計算を、水クラスターやプロトン化水クラスターに適用する。水クラスターやプロトン化水クラスターは、バルクな水の構造や生体内のプロトン輸送メカニズムを知るための基本となる系である。

【計算】

Quasi-classical direct ab initio MD 法には次の二つの特徴がある。まず、ポテンシャルエネルギー曲面、双極子モーメント、および分極率を MD の各ステップで ab initio MO 法により計算する。よって MD 計算を行うための準備段階でそれらの物理量のモデル関数を作る必要がなく、注目する系の計算をすぐに高い精度で行うことができる。もう一つの特徴は、量子化された振動エネルギーを振動モードごとに与えることで、量子力学の概念である“振動準位”を考慮したシミュレーションを行うことができるということである。以下のような手順で MD 計算を行う。まず分子の安定構造に対して、 $m_i v_i(0)^2/2 = h\nu_i(n_i+1/2)$ を満たすように、振動モード i の方向へ初速度 $v_i(0)$ を与える。ここで m_i 、 n_i 、 v_i はそれぞれ振動モード i の実効質量、振動量子数、および調和振動数であり、 h はプランク定数である。MD の全エネルギーを一定に保つことで、固有エネルギーが $h\nu_i(n_i+1/2)$ の振動運動をシミュレートできる。今回の計算では $n_1=0$, $n_2=0, \dots$ として初速度を決め、振動基底状態をシミュレートする。

MD 計算から各時刻における双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}(t)$ および分極率 $\boldsymbol{\alpha}(t)$ を得ることにより、それらの自己相関関数のフーリエ変換から次のように赤外スペクトル $a(\omega)$ とラマンスペクトル $e(\omega)$ を得る[1]。

$$a(\omega) \propto \omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\mu}(\tau) \cdot \boldsymbol{\mu}(0) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (1-a)$$

$$e(\omega) \propto \omega^4 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \boldsymbol{\alpha}(\tau) \cdot \boldsymbol{\alpha}(0) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (1-b)$$

本研究では、MD 計算により得られたスペクトルを基準振動解析の結果と比較する。基準振動解析は、分子の安定構造においてポテンシャルエネルギー曲面を二次曲線で近似 (調和振動子近似) し、 $\boldsymbol{\mu}$ と $\boldsymbol{\alpha}$ が原子核の基準座標方向 Q_i への変化に対し線形に変化するという近似のもとで、次のようにスペクトル強度は求まる。

$$I_{\text{IR}}^{\text{harm}}(\omega_i) \propto \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q_i} \right)_{\text{Eq}} \right]^2 \quad (2-a) \quad I_{\text{Raman}}^{\text{harm}}(\omega_i) \propto \left[\left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_{\text{Eq}} \right]^2 \quad (2-b)$$

式(2)は式(1)を近似して得られた式であり、近似によって次の情報を失っている。まず、ポテンシャルエネルギー曲面の非調和性である。つまり一般的な分子は核座標の平衡位置からの変位が大

きくなるにつれてポテンシャルエネルギー曲面の二次曲線による近似が悪くなるという性質である。次に μ と α は、核座標の変位にともない非線形に変化するという点である。

【結果】

Quasi-classical direct ab initio MD 法を H_2O 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 H_3O_2^+ に適用する。電子状態の計算レベルは MP2/aug-cc-pVTZ、MD の time step は 0.1 fs である。

H_2O と $(\text{H}_2\text{O})_2$ について得られた結果を図 1 に示す。図左部分が基準振動解析、右部分が MD の結果である。全ての系で、MD の結果は基準振動解析に比べピーク位置が red shift している。これはポテンシャルエネルギー曲面の非調和性によるものである。MD の振動数の物理的意味と実測値との比較については以前検証した[2]。ここでは強度に注目する。モノマーについては MD による赤外の symmetric stretch (s)モードの強度が基準振動解析の結果より相対的に強くなっている。また MD によるラマンの anti symmetric stretch (as)モードの強度は弱くほとんど見えない。ダイマーの強度に注目すると、MD の赤外の free OH stretch モードが基準振動解析に比べ強くなっていることが挙げられる。このような特徴をもつ MD の結果は、基準振動解析より実測のスペクトルの特徴[3,4]と合っている。

MD と基準振動解析の結果の違いを次のように考察した。式(1)には μ と α の自己相関関数が含まれている。 μ と α が大きな振幅で振動すればそれらの相関関数は大きな値となり、赤外とラマンスペクトルの強度もそれぞれ大きくなる。式(2)は原子核の平衡位置での情報しか含まれておらず、平衡位置からずれたときの μ と α の基準座標 Q_i に対する非線形性が含まれていない。また、もう一つ重要な要素としてどれほど核座標が変位しうるかの情報が含まれていない。MD ではすべての振動は同時に起こっており、ある振動モードは他の振動モードの位相により振幅の大きさも変化する。図 2 は μ の値が振動モードの位相によって異なる変化を示す例である。図 2 は、 y 軸を C_2 軸として x - y 平面上にある水モノマーの MD 計算で得られた μ の x 成分(μ_x)の変化を、as モードに対してプロットした図である。

bending (b)モード(q_1)の位相により色分けしたプロットからわかるように、as モードの方向への核座標変化による μ_x の変化はbモードの位相に依存して異なる。すなわち、式(2)の近似によって消えた情報が無視できないことは明らかである。

図 2 は、 y 軸を C_2 軸として x - y 平面上にある水モノマーの MD 計算で得られた μ の x 成分(μ_x)の変化を、as モードに対してプロットした図である。

as モードの方向への核座標変化による μ_x の変化はbモードの位相に依存して異なる。すなわち、式(2)の近似によって消えた情報が無視できないことは明らかである。

【参考文献】

- [1] M. Aida, M. Dupuis, *J. Mol. Struct.(Theochem)* **633**, 247 (2003). [2] T. Yamada, M. Aida, *Chem. Phys. Lett.* **452**, 315 (2008). [3] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Krieger, Florida, 1991. [4] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, M. A. Miller, B. E. Applegate, R. E. Miller, *J. Chem. Phys.* **117**, 1109 (2002).

図 1 (計算レベル : MP2/aug-cc-pVTZ)
s: symmetric stretch as: anti symmetric stretch
b: bending H-b: H bonded OH stretch f: free OH stretch

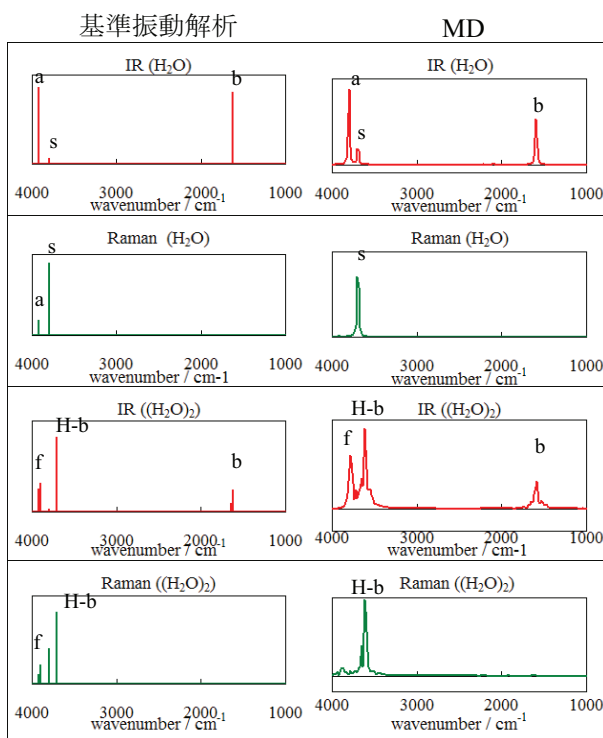


図 2

