

低振動分光に対応した分極水モデルの開発

(京大院・理) 伊藤広伸、谷村吉隆

Development of a Polarizable Water Model for Low-Frequency
Vibrational Spectroscopies(Kyoto Univ. Science) Hironobu Ito, Yoshitaka Tanimura

【序】 水は自然界において最も重要な物質の一つであり、多くの特異な性質を示す。その特異な性質の多くは、水分子が他の水分子と水素結合することにより3次元ネットワークを形成するために生じると考えられている。水の巨視的な性質については長きに渡り研究され、広く知られているが、分子レベルの微視的な性質についてはまだ完全に解明されてはいない。そのため、多くの科学者らにより水の微視的な性質について今も広く研究が行われている。

分子動力学法は、ある分子力場の下にニュートン方程式を解くことにより対象となる分子の動的過程を解析する手法であり、例えば赤外振動分光スペクトルやラマンスペクトルのような光学スペクトルを計算・解析することに優れている。分子動力学法により計算される物理量の精度は主にポテンシャル面の精度に依存しており、精度を向上させるためポテンシャル面を電子状態の第一原理計算から求める事も多い。しかしながら、水分子のような液体凝縮系は分子の自由度が大きいいため、どうしてもCPUパワーによる制限を受けてしまい、高精度な電子状態計算を実装した系で扱える原子や分子の数は、スーパーコンピュータ等を使わない限りは通常高々十数個程度である。分子動力学法は、計算精度とコストとの戦いであり、要求する物理量に応じてポテンシャルの精度を妥協していく必要があるが、近年多次元振動分光法などを始め、高精度なポテンシャルモデルを要求するシミュレーションが行われることが多くなり、今後電子状態の第一原理計算を準拠とした分子動力学法が必要不可欠と思われる。

【計算、結果】 近年長谷川、谷村らにより低振動領域から高振動領域までの振動分光に対応した分極水モデル(POLI2VS)が開発された[1]。この分極水モデルは、Gaussian 03によるCCSD/aug-cc-pVQZの高精度な電子状態計算から得られた電荷密度が利用されており、水分子の構造や周りのクラスタの構造により電荷密度が依存するモデルである。水分子内の構造による電荷密度の変化は、永久電荷密度により永久四重極子まで考慮することにより表現され、水分子が周りから感じるポテンシャルや電場に応じて生じる電荷密度は、水分子中の各原子が持つ分極率から生じる誘起単極子と誘起双極子までを考慮して表現されている。計算コストを抑えるため、電子状態計算により計算された各電荷密度は次のような関数でフィッティングされている。

$$f(r_1, r_2, \theta) = \sum_{ijk} c_{ijk} \Delta r_1^i \Delta r_2^j \Delta \theta^k \quad (1)$$

$$\Delta r_i = r_i - r_{\text{eq}}, \quad \Delta \theta = \theta - \theta_{\text{eq}} \quad (2)$$

ここで、 $r_i, \theta, r_{eq}, \theta_{eq}$ はそれぞれ水分子内の OH 間の長さ、HOH の角度、平衡状態での OH 間の長さ、平衡状態での HOH 間の角度であり、 c_{ijk} はフィッティングパラメータである。

この水モデルは量子力学ポテンシャルを元とした古典的シミュレーションによる制限から生じるピークのブルーシフトを除いて、約 300K における実験から得られた赤外振動分光とラマン振動分光の高振動領域の分子内振動モードをよく再現している。一方、赤外振動分光による低振動領域の分子間振動モードは実験結果 [2] とよく一致しているが(図 1)、異方性ラマン振動分光による低振動領域における分子間振動モードのスペクトルにおいて、計算により得られたシグナルと Meech らにより実験的に得られたシグナル [3] との食い違いが見られた。今回我々は、異方性ラマン振動のシグナルの食い違いが見られた原因を探求し、ポテンシャルの改善を行ったので当日報告する。

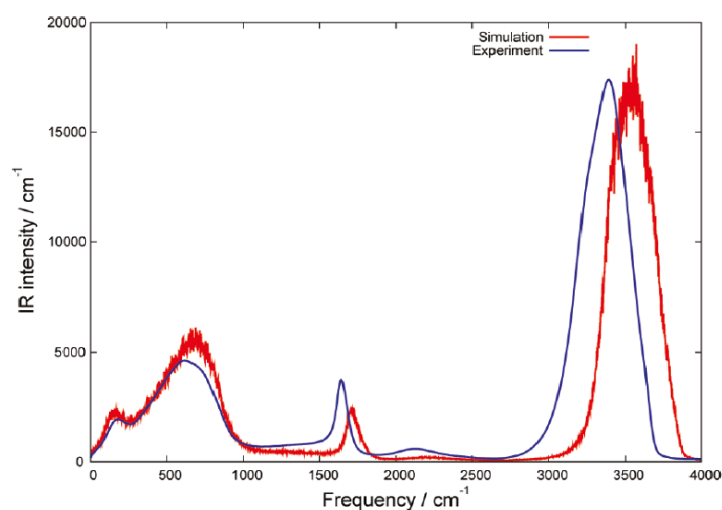


図 1: 300 K における水の赤外振動分光スペクトルの計算結果と実験結果 [1]

【参考文献】

- [1] Hasegawa, T., Tanimura, Y., *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5545.
- [2] Bertie, J. E., Lan, Z. D., *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 1047.
- [3] Heisler, A., Mazur, K., Meech, S. R., *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1863.