

## 分子動力学法による非線形振動分光スペクトル計算に対応した 分子間電荷移動効果を含んだ分極率関数の開発

(京大院・理) ○伊藤広伸、谷村吉隆

Polarizability function of liquid water with intermolecular charge transfer effects for molecular dynamics simulation in Raman spectroscopy

(Graduate School of Science, Kyoto Univ)

○Hironobu Ito, Yoshitaka Tanimura

### 【序】

振動分光法は液体水における複雑な水素結合ネットワークに関する特異的な動的性質を解析するための手法として有力であるが、古典分子動力学法において、1次元 THz 振動スペクトルと1次元 Raman 振動スペクトルを同時に再現することは極めて困難である。通常、古典分子動力学法では分子間の電荷移動の効果を無視して数値計算が行われる。しかしながら、分子間の電荷移動の効果が線形吸収スペクトルと様々なラマン散乱に大きく影響することが知られている [1,2]。そのため、我々は電子状態計算で得た分子間電荷移動の情報を古典分子動力学法と組み合わせることで上記に記載した問題点を克服したので報告する。

### 【理論】

当研究室では以前、分子内のみ電荷移動の効果を取り入れたモデル、CF-DID 分極率関数を開発した [3]。分子内分極率及び分子内電荷移動によって生じる分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  の誘起双極子モーメント  $\mu_{i_k}^{\text{ind}}$ 、誘起電荷  $q_{i_k}^{\text{ind}}$  は次のように与えられる。

$$\mu_{i_k}^{\text{ind}} = \alpha_{i_k} \mathbf{E}_{i_k}, \quad q_{i_k}^{\text{ind}} = \sum_l \alpha_{i_k i_l}^{\text{CF}} V_{i_l} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{E}_{i_k}$  及び  $V_{i_k}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  に働く電場及びポテンシャルである。また、 $\alpha_{i_k}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  の分極率であり、 $\alpha_{i_k i_l}^{\text{CF}}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  と相互作用サイト  $l$  の間で分子内電荷移動を許容する分極率である。

今回我々は上記の式に加え、以下の式から分子間電荷移動によって生じる分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  の電荷  $q_{i_k}^{\text{CT}}$  を与える。

$$q_{i_k}^{\text{CT}} = \sum_j \sum_l \alpha_{i_k j_l}^{\text{CT}} V_{j_l} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha_{i_k i_l}^{\text{CT}}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  と分子  $j$  中の相互作用サイト  $l$  の間で分子間電荷移動を許容する電荷移動分極率である。

### 【計算手法, 結果】

我々は式 (1), (2) を基に分子内及び分子間に電荷移動の効果を加えた分極率関数モデル, CFCT-DID モデルを用いて液体水における種々の振動分光スペクトル計算を古典分子動力学法により行った. CFCT-DID モデルに用いたパラメータは, 1 体及び 2 体間の水の CCSD/aug-cc-pVTZ レベルの電子状態計算による双極子モーメント及び分極率の結果を基に決定した. その後, TIP4P/2005 ポテンシャルモデルによる古典分子動力学計算により, 各時刻でのトラジェクトリーを算出し, その情報を基に CFCT-DID 分極率関数モデルを用いて得られた双極子モーメント及び分極率を用いて振動分光スペクトル計算を行った.

図 1 は各種 1 次元振動分光スペクトルの (i) 計算及び (ii) 実験結果である [4, 5]. 我々は (赤線) 4 点サイト型の CFCT-DID モデル, (緑線) 4 点サイト型の CF-DID モデル, (青線) 3 点サイト型の CF-DID モデルの 3 通りの分極率関数モデルによる振動分光スペクトル計算を行った. その結果, 分子内及び分子間に電荷移動の効果を加えた 4 点サイト型の CFCT-DID モデルが最も実験結果とよく合っていることが分かり, 分子間電荷移動の効果は振動分光スペクトル計算において無視できないということが分かる. 当日は, 分極率関数モデルの詳細や 2 次元振動分光計算の結果についても述べる.

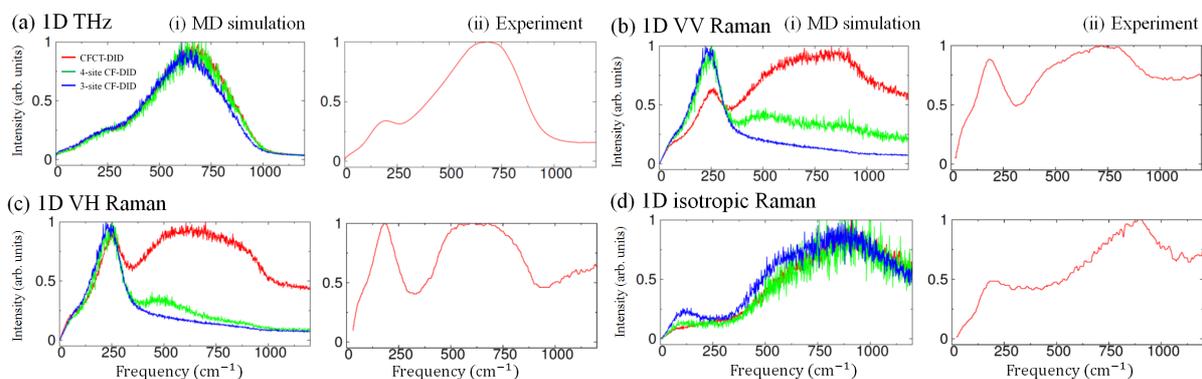


図 1: 各種 1 次元振動スペクトルの (i) 計算結果と (ii) 実験結果

### 【参考文献】

- [1] H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **115**, 6636 (2011).
- [2] G. R. Medders, F. Paesani, *J. Chem. Theory Comput* **11**, 1145 (2015).
- [3] T. Hasegawa and Y. Tanimura, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5545 (2011).
- [4] J. E. Bertie and Z. D. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996).
- [5] M. H. Brooker, G. Hancock, B. C. Rice, J. Shapter, *J. Raman Spectrosc.* **20**, 683 (1989).