

3G11

非調和性を考慮した第1原理分子振動状態理論の開発と応用

(理研・杉田理論分子科学) ○八木清

Anharmonic vibrational structure calculations from the first principles

(RIKEN, Theoretical Molecular Science Lab.) ○Kiyoshi Yagi

1. 序：振動分光法は分子の制御機構を原子分子レベルの精度で明らかにできる有力な解析法であるが、観測されたスペクトルが複雑で解釈が困難な場合がある。スペクトルを理解するため、調和近似に基づく理論計算が多く用いられている。しかし、調和近似には限界がある。まず、定量的には振動数に3-5%の誤差があり、また、定性的に破綻する場合もある。調和近似では倍音・結合音への吸収やフェルミ共鳴による振動バンドの分裂は起こらないため、調和計算と実験のスペクトルが見た目に全く異なる場合がある。我々は、調和近似を超え、非調和性を露わに考慮する振動状態計算法を開発した。量子化学計算により非調和ポテンシャルを生成する Multiresolution 法、振動 Schrödinger 方程式を解く振動擬縮退摂動法 (Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory: VQDPT), 複雑分子の構造揺らぎを考慮する Weight average 法を提案した。これらの方法は Molecular Science 誌の award account にてレビューした[1]。ここでは、開発した方法を用いた最新のアプリケーションを発表する。

2. プロトン化水クラスター $[H^+(H_2O)_4]$ への応用：水溶液中のプロトンは、ヒドロニウムイオン (H_3O^+) を中心とする Eigen 型と、2つの水分子が1つのプロトンを共有する $H_2O \cdots H^+ \cdots OH_2$ を中心とする Zundel 型で存在すると考えられ、両者はいわゆる Grotthuss 機構によるプロトン移動の中間体として強い関心が持たれている。Headrick ら[2]は $H^+(H_2O)_n$ の $n=2-11$ の一連のクラスターに対し振動スペクトルを観測し、プロトンの運動に起因する強いシグナルが、Zundel 型の 1000 cm^{-1} 付近から Eigen 型の 2600 cm^{-1} 付近まで、極めて広範囲にわたって現れることを明らかにした。観測された

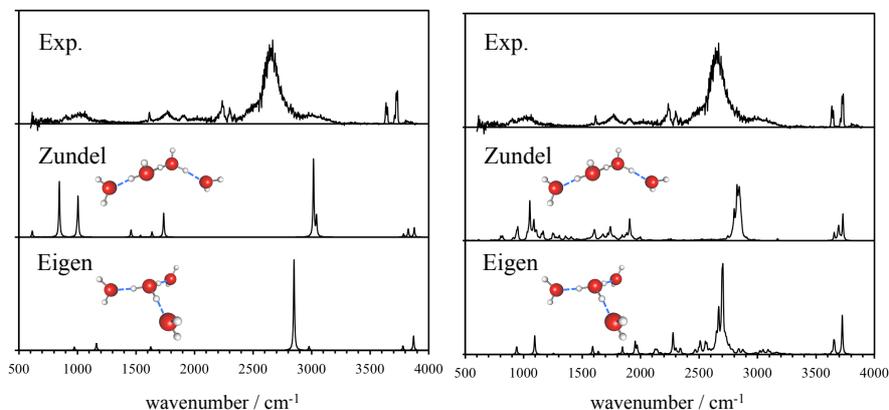


図1. $H^+(H_2O)_4$ の Zundel 型と Eigen 型クラスターに対する振動状態計算と実験によるスペクトルの比較。左：調和近似。右：VQDPT2 計算。

$H^+(H_2O)_4$ は Eigen 型クラスター $[H_3O(H_2O)_3]^+$ とされ、長くそう信じられてきた。最近、Agmon ら[3]は、*ab initio* 分子動力学 (MD) 計算から、Eigen 型クラスターでは低波数側の特徴を説明できず、実験スペクトルには Zundel 型クラスター $[H_5O_2(H_2O)_2]^+$ が混ざっていることを提案した。我々はこの仮定を確かめるべく、両クラスターに対し、より高精度な量子化学計算を実行し、図 1 の結果を得た。詳細は当日議論する。

3. 生体分子への応用：最近、理研・杉田グループで開発している MD 計算プログラム GENESIS に QM/MM 計算の機能を追加し、それと連動し非調和ポテンシャルを生成するプログラムを実装した。タンパク質の機能に関わる部分に対し、実験・計算の両面から振動解析を実行することで、生体機能のメカニズムを原子・分子レベルで理解することが可能になる。この方法を光受容型プロトンポンプ・バクテリオロドプシン (bR) へ応用した。bR は光吸収によりレチナールが *trans-cis* 異性化反応を起こし、その刺激により細胞膜内部から外へプロトンを運び出す膜タンパク質である。その機能の鍵となるのは、レチナールのシッフ塩と 3 つの内部水の近傍に構成されている水素結合ネットワークである (図 2)。この部分に対する振動解析を実行した。

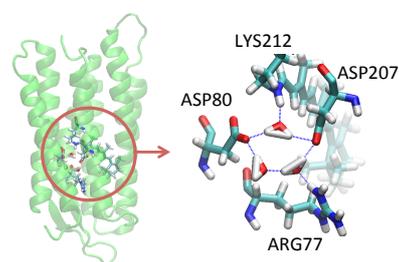


図 2. bR の内部水が作る水素結合ネットワーク。

4. 高分子材料と水の相互作用解明：高分子材料は、水との相互作用を利用することで、特殊な機能を持つことが多い。例えば、海水を淡水化する逆浸透膜では、イオン排除率と水の透過率を同時に高くする必要があり、ナノオーダーの分子設計がなされている。逆浸透膜の骨格は芳香族系ポリアミドである。アミド基と水の相互作用を原子・分子レベルで明らかにするため、振動解析は大変有用である。高分子・水に対する振動スペクトルを計算するため、我々は *weight average* 法を開発した。この方法ではまず MD シミュレーションを実行し、アミド基や水分子周辺の主要な構造 (クラスター) を取り出し、そのクラスターに対する振動スペクトルを計算し、重み平均を取ることで全スペクトルを計算する (図 3)。この方法を同じポリアミドである Nylon-6 へ応用し、加湿過程に伴う差スペクトルの変化を計算した。

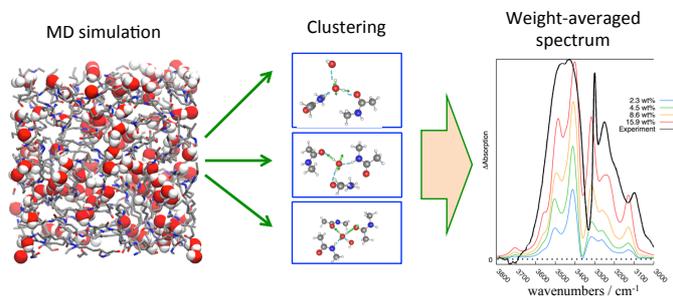


図 3. Weight average 法の計算スキームの概略。

[1] 八木清, Mol. Sci. in press. [2] J. M. Headrick et al, Science **308**, 1765 (2005). [3] W. Kulig and N. Agmon, J. Phys. Chem. B **118**, 278-286 (2014).