

水素結合形成した水のラマンスペクトル強度生成メカニズムの 電子密度変化に関わる理論的解析

¹静岡大・工

○伊藤広伸¹, 鳥居肇¹

Theoretical analysis on the electron density variations in the intensity generation mechanisms of the Raman spectrum of hydrogen-bonded water

○Hironobu Ito¹, Hajime Torii¹

¹ Department of Applied Chemistry and Biochemical Engineering,
Faculty of Engineering, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 The molecular dipole moment is enhanced upon formation of hydrogen bonds because of the polarization by the surrounding molecules, and this effect is involved in the intensity generation mechanisms of the infrared absorption spectrum and the Raman spectrum. It is known that the intermolecular charge flux (modulation of the extent of intermolecular transfer of electron density by molecular motion) significantly contributes to the intensity generation mechanisms of the infrared absorption spectrum of liquid water^[1]. However, with regard to the intensity generation mechanisms of the Raman spectrum, the relative contributions of the intermolecular charge flux and the intermolecular electrostatic interaction have not yet been clarified. In this work, we calculate the electron density variations in water clusters caused by applying an external electrical field, and elucidate the intensity generation mechanisms of the Raman spectrum by analyzing the relation between the polarizability and the behavior of electrons in hydrogen-bonded water systems.

【序】 分子の分極は水素結合の形成により大きく変化し、赤外及びラマンスペクトルの強度生成メカニズムに大きく関わっている。液体水における赤外吸収スペクトルについては、分子間の静電相互作用の効果による双極子の変化だけではなく、分子間で電子密度が移動することによる分子間電荷フラックスの効果による双極子の変化が大きく寄与することが分かっている^[1]。しかしながら、ラマンスペクトルの強度生成メカニズムについて、分子間の静電相互作用と分子間電荷フラックスの効果による分極率の変化の相対的な大きさは明らかではない。本研究において我々は、水クラスター系を対象に、外部電場を印加することによる電子密度変化から水素結合形成した水の分極率と電子の振舞いの関連性の解析を行い、ラマンスペクトルの強度生成メカニズムを明らかにする。

【方法 (理論)】 運動座標 ξ に対する分極率微分 $\partial\Pi^{(el)}/\partial\xi$ はラマンスペクトル強度に直接関与する物理量であり、過去の知見をもとに次のように展開することができる^[2]。

$$\partial\Pi^{(el)}/\partial\xi = -e \int d\mathbf{r} \mathbf{r} \partial(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi) / \partial\mathbf{E}^{(ext)} \quad (1)$$

ここで $\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi$ は座標 \mathbf{r} における ξ に対する電子密度微分であり、外部電場を印加したことによる変化量を計算することによって、分極率微分と電子の振舞いを関連づけることができる。式(1)には孤立分子系(分子 m)における変化量、周囲の分子との静電相互作用による変化量、分子間電荷フラックスによって生じた変化量が含まれているため、次式のようにして分子間電荷フラックスによる電子密度変化を算出した。

$$\begin{aligned} (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{ICF} &= (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)}) \\ &- \sum_m (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{molec}^{(m)} - (\partial^2\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\xi\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{elst} \end{aligned} \quad (2)$$

また、静電相互作用項は静電ポテンシャル $\phi^{(el)}$ に対する電子密度 $\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ の摂動の和として次のように展開した。

$$\left(\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})\right)_{\text{elst}} = \sum_i \left(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\phi_i^{(el)}\right)_{\text{elst}} \delta\phi_i^{(el)} \quad (3)$$

本研究では、式(3)における $\partial\rho^{(el)}(\mathbf{r})/\partial\phi_i^{(el)}$ に対しガウス型関数を基底関数として線形基底展開を行い、静電分極が生じたことによる電子密度変化を再現するように非線形最小二乗によるフィッティングを行った。電子密度変化の計算は B3LYP/6-31+G(2df,p) レベルで行い、分子間の相互作用は Counterpoise 法により基底関数の重なり誤差を修正した。

【結果・考察】 水分子の HOH 角の二等分線に沿って z 軸を取り、分子平面が zx となるように分子軸を定義する。水 50 量体中において、水素結合を二本ずつ供与・受容する水分子の並進運動 Θ に対する分極率微分の計算をおこなった所、 $\partial\Pi_{xz}/\partial\Theta_x$, $\partial\Pi_{yz}/\partial\Theta_y$, $\partial\Pi_{xx}/\partial\Theta_z$, $\partial\Pi_{yy}/\partial\Theta_z$, $\partial\Pi_{zz}/\partial\Theta_z$ の 5 つの成分が大きな値を持つことが分かった。また、これらの成分に対し、式(2)及び式(3)を用いて分子間静電相互作用と分子間電荷フラックスによる分極率変化を計算した所、分子間電荷フラックスの効果は決して無視できないことが分かった。図 1 は x 軸正方向へ外部電場を印加した時の水分子の電子密度変化を(a) DFT 計算 (b) 式(3)に従って計算を行った結果である。水素原子周辺には原子を中心としたほぼ球対称の単純な電子密度変化が見られ、酸素原子周辺には複雑な電子密度変化が見られるが、複数個のガウス型関数を起源とした簡単な関数で表現が可能であることが分かった。図 2 はアクセプター水分子を $+z$ 軸方向へ変位かつ $+z$ 軸方向へ外部電場を印加した際の電子密度変化を式(2)に従って算出し yz 平面にプロットしたものである。水二量体中における酸素原子を中心に蝶型の複雑な電子密度変化が見られ、アクセプター水分子の電子が水分子間の水素結合を介し、ドナー水分子へ電子が分子間移動することで分極が生じていることが分かった。

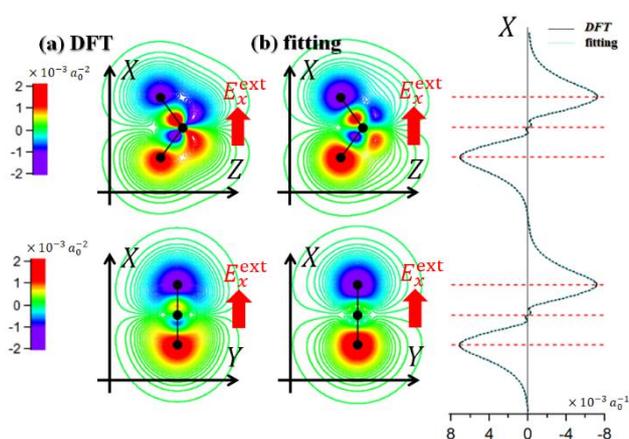


Figure 1. The 2D and 1D plots of the electron density variation $\delta\rho^{(el)}(\mathbf{r})$ in a water molecule caused by the external electrical field derived (a) directly from DFT calculations and (b) from the fitting based on Eq. (3).

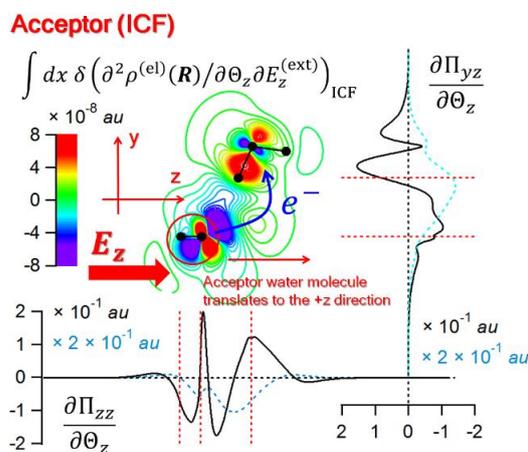


Figure 2. Two-dimensional (zy) contour plot of the integration in the x direction of Eq (2), one-dimensional plots of the integrations in the x and y directions (black curve, bottom) and in the x and z directions (black curve, right) of Eq (2), and their running integrals along the z or y axis (blue curves) calculated for the water dimer.

【参考文献】

- [1] H. Torii. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1219 (2014).
- [2] H. Torii. *J. Phys. Chem. A* **117**, 2044 (2013).