

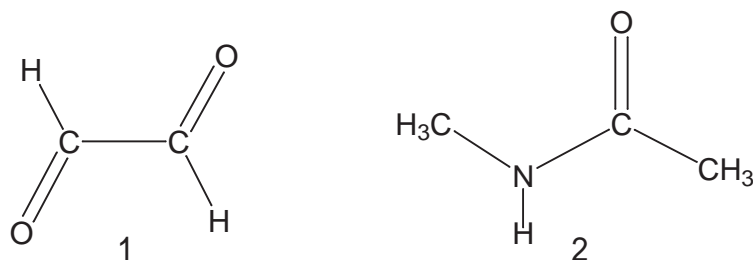
溶媒効果を含んだ分子振動ハミルトニアン構成

(京大院理) 青野信治, 加藤重樹

溶媒分子存在下における溶質分子の振動緩和過程の解析は、多くの溶液中での化学反応の速度や経路が高振動励起状態にある溶質分子から周囲の溶媒分子間へのエネルギー移動と結び付いている点で重要である。その反応場として作用を及ぼす溶媒効果を理解する事は化学における課題の一つであり、イオンや極性分子間といった強い溶質-溶媒分子間相互作用が働く系は溶媒効果を理解する上で興味深いと考えられる。しかしながら、系の特徴とも言える溶質-溶媒分子間においてエネルギー共鳴領域にある分子運動間の相互作用についての情報を実験的に引き出す事は困難である。そこで本研究では溶媒中での静的ないし動的な現象を分子論的に取り扱う為の溶媒効果を含めた振動ハミルトニアンを構成する事を目的に、2次元赤外分光などのスペクトル解析にも適用できるような振動ハミルトニアンを、溶媒分子存在下における反応経路ハミルトニアンの構成が行なわれた過去の研究に倣って harmonic bath model の範疇での溶質-溶媒分子間のカップリング係数の計算を行う。

この目的の為に reference interaction site model self-consistent field (RISM-SCF) 法と溶媒分子に対する分子動力学 (MD) 計算を用いた結果から、新たに溶質-溶媒分子間のカップリング係数に対する定式化を行う事で溶質-溶媒間のカップリング係数を求める事にした。RISM-SCF 法は溶質分子の電子状態と周囲の溶媒分子の分布を自己無撞着的に計算し、溶媒の分子性を考慮できる点で連続誘電体モデルより優れている。また解析的な gradient を用いる為に、本研究における電子状態計算は CASSCF 法あるいは RHF 法で計算する。

実際の計算は溶媒分子に H_2O を選び、溶質分子にカルボニルとペプチドの各々に対するプロトタイプ分子として trans-glyoxal (1)、N-methylacetamide (NMA,2) に対して計算を行う事により溶質分子の電子基底状態での振動運動を取り扱う。 H_2O は線形応答の成り立つ溶媒分子として知られており、trans-glyoxal は双極子モーメントを持たないが、分子対称性から振動数の近い全対称振動と反対称振動を持つ事から、溶質分子座標に対する自由エネルギーの高次非調和項を介した禁制振動モードの影響などを調べる事ができる。また MD 計算において H_2O に対し rigid モデルと flexible モデルを用いて計算する事で、溶質-溶媒相互作用における H_2O の分子内変角振動がエネルギー共鳴領域にある溶質分子のカルボニルの伸縮振動に与える影響や、2つのモデル間での H_2O の振動状態密度幅の違いにより生じる溶質分子への影響について、一次近似の範囲内で調べる事ができる。



溶質-溶媒分子間のカップリング係数の計算は、溶質にかかる揺動力の時間相関関数 $\langle t \rangle$ のフーリエ変換と結び付くため $\langle t \rangle$ の強度と時間依存部分を求める事にし、 $\langle 0 \rangle$ を hyper-netted-chain (HNC) の枠組における過剰化学ポテンシャルの hessian と対応を付けた式から線形応答理論を用いて $\langle t \rangle$ の時間依存性を与えた。定式化の際、全相関関数の微分を構造変位に伴う電荷変化を介した微分項と動径方向を介した微分項によって表現する事で、溶質分子の振動運動のみでなく、並進運動、回転運動でも RISM-SCF の範囲内では表記できる。

(0)に関して、溶質分子の幾つかの振動モードに対する計算結果を下表にまとめておく。これによると同じ振動数領域のモードでも双極子モーメントが生じる反対称振動の方が溶媒分子とのカップリングが強いという物理的な描像に適った結果を与えている。また NMA のカルボニルの伸縮振動の方が trans-glyoxal のカルボニルの伸縮振動よりも溶媒分子と強くカップルしており、この傾向は主に構造変位に伴う電荷変化を介した寄与による事が成分分解する事で分かった。また電子の reorganization の寄与は両分子を通して僅かである事や、特に電荷変化の小さい trans-glyoxal は動径方向を介した微分項における LJ 成分の寄与が重要である事も分かった。 $\langle t \rangle$ の時間依存性に関しては当日報告する予定である。

表：振動モードの調和振動数と $\langle 0 \rangle$

振動モード	調和振動数 [cm^{-1}]	$\langle 0 \rangle$ [au]
trans-glyoxal (in H_2O) 対称性： C_{2h}		
C-C=O 変角振動 (Bu)	346.35	7.9×10^{-10}
C-C=O 変角振動 (Ag)	568.49	3.0×10^{-10}
C-H 変角振動 (Bu)	1452.12	17.3×10^{-10}
C-H 変角振動 (Ag)	1490.94	11.6×10^{-10}
C=O 伸縮振動 (Bu)	1710.50	9.2×10^{-10}
C=O 伸縮振動 (Ag)	1771.64	2.5×10^{-10}
NMA (in H_2O) 対称性： C_s		
amide N-H 変角振動	1398.75	57.8×10^{-10}
amide N-H 変角振動	1458.82	53.7×10^{-10}
amide C=O 伸縮振動	1669.74	157.2×10^{-10}
amide C-N 伸縮振動	1751.15	22.9×10^{-10}