

溶媒効果を取り入れた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。そのため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。そこで本研究は溶媒中の静的ないし動的な現象を分子論的に取り扱うための溶媒効果を取り入れた振動ハミルトニアンを構成する事を目的に、溶媒中における反応経路ハミルトニアンの構成が行われた過去の研究に倣い調和熱浴モデルの範疇での溶質-溶媒分子間の相互作用係数の計算を行う。

この目的のため 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-溶媒分子間の相互作用係数に対する定式化を行う事で溶質-溶媒分子間の相互作用を見積もる事にした。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 法で計算を行っている。

具体的な計算は溶媒分子に 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、N-methylacetamide (NMA) を例に計算する事によって溶質分子の電子基底状態での振動運動を取り扱う。ここで 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の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-溶媒分子間の相互作用係数は、溶質にかかる摩擦力 (t) のフーリエ変換と結び付く事から摩擦力の強度と時間依存性を求める事にし、hyper-netted-chain (HNC) の枠組における過剰化学ポテンシャルの hessian と対応を付ける事で、摩擦強度 (0) を全相関関数に関して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を用いて定式化を行った。これにより溶質分子の振動運動のみでなく、並進回転運動に対しても RISM-SCF の範囲内で見積もる事ができる。ここで、摩擦強度 (0) の幾つかの計算結果を下表にまとめておく。

表：幾つかの振動モードに対する強度 $\langle 0 \rangle$ の計算例

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=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}

trans-glyoxal では同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強い相互作用をもち物理的な描像に適った結果を与えている。また成分の分解を行う事で、電子の reorganization 項の寄与が両分子を通して僅かである事や、特に電荷変化の小さい溶質分子では動径方向を介した微分項の LJ 成分が重要である事なども分かった。

また摩擦力の時間依存性 $\langle t \rangle$ に関しては、溶媒の分子運動の情報から線形応答理論を利用して摩擦強度の式を拡張した形で与える事にした。この際に、全相関関数の微分量に対する時間依存性を計算する必要が生じるが、Ornstein-Zernike (OZ) 式での溶媒の静的構造因子を中間散乱因子に置き換えるだけで全相関関数の微分量を評価するには、溶質 site の近傍へと有限時間において溶媒分子が流入するため不十分となる。そこで解決法の一つに挙げられるのは溶媒分子の流入を truncation により回避する事であり、SPC モデルの H_2O における中間散乱因子を用い、truncation により trans-glyoxal カルボニル反対称伸縮振動について計算した場合の溶質-溶媒分子間の摩擦力 $\langle t \rangle$ と相互作用係数の結果を図 1、図 2 に記す。これは相互作用係数の周波数依存性が H_2O 溶媒の libration 付近に値をもつ点で物理的な描像に適っているが、truncation を行う際の関数に不定性が残る。現在、溶媒分子の流入を回避するための別の方法として全相関関数の微分量の時間依存性に対し OZ 式と HNC 式の両者を用いた解法に取り組んでおり、その際の問題点などを含めた現状について当日発表を行う。

図 1：摩擦力の時間依存性

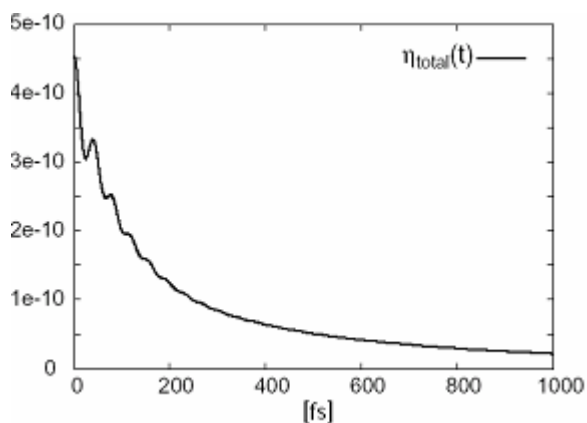


図 2：相互作用係数の 2 乗の周波数依存性

