

## 主成分分析法による分子間／分子内振動の粗視化解析

○北條 博彦

東京大学生産技術研究所(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

## 【緒言】

近年、分子間に働く弱い相互作用に起因する超分子化学的な現象が注目されている。THz 領域の分光法による実験的アプローチが盛んになりつつある一方で、分子集団の挙動・物性を理論的に解釈・予測するための効果的な方法が求められている。巨大分子系や凝縮相のシミュレーションにおいては、精度と計算機コストのバランスをとることを目的として、興味の対象となるエネルギー領域以外の分子運動は力学的モデルで扱われるか、または凍結されることが多い。多くの分子力学的手法においては、分子間の相互作用を表す経験的ポテンシャルが距離依存の等方的関数として与えられているが、冒頭の現象に対しては分子の構造を反映した異方的相互作用を見込む必要がある。また、分子間相互作用は構成分子が互いの電子状態に摂動を与えることによって生じるため、量子化学計算に基づく評価が必須である。

我々は最近、分子軌道法に基づく基準振動解析の計算結果をもとに分子間相互作用の剛性定数を求める方法を提案した[1]。この方法は分子間振動の変位ベクトルを 12 種の基本変位ベクトルが張る空間に射影するもので、主成分分析の一種である *a priori* Karhunen-Löve 変換にあたる。本方法により、分子についてはアトミスティックな表現を保持しつつ、その動きを粗視化することによって分子間振動の計算量を大幅に削減（分子中の原子数  $N$  に対し、 $3N \times 3N \rightarrow 12 \times 12$ ）することができる。

文献[1]では分子を凍結された剛体とみなしているが、一般には分子間と分子内の振動モードが結合するため、射影空間を 12 次元以上に拡張する必要がある。本発表では、カルボン酸の二量体を例にとり、分子間/分子内振動の粗視化解析から導かれる、分子運動の新しい描像を提案する。

## 【方法】

基準振動解析より得られる分子間振動の変位ベクトルを基本変位ベクトル (Fig. 1) で展開し、係数行列を  $\mathbf{U}$  とする。 $\mathbf{U}$  は、構成分子の質量および慣性モーメントを格納した行列  $\mathbf{\Gamma}$  と剛性定数を格納した行列  $\mathbf{\Phi}$  を含む固有値方程式、

$$\mathbf{\Gamma}\mathbf{\Phi}\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{\Omega}^2$$

を満たす。ここで  $\mathbf{\Omega}$  は分子間振動の振動数を要素とする対角行列である。 $\mathbf{\Omega}^2$  を“逆対角化”することにより、 $\mathbf{\Phi}$  を求めることができる。

$$\mathbf{\Phi} = \mathbf{\Gamma}^{-1/2}\mathbf{U}\mathbf{\Omega}^2\mathbf{U}^t\mathbf{\Gamma}^{-1/2}$$

これらの表現行列の次元は、構成分子の分子内振動モードの変位ベクトルを基底として加えることにより容易に拡張することができる。次元の最大値は  $6N$  となる。

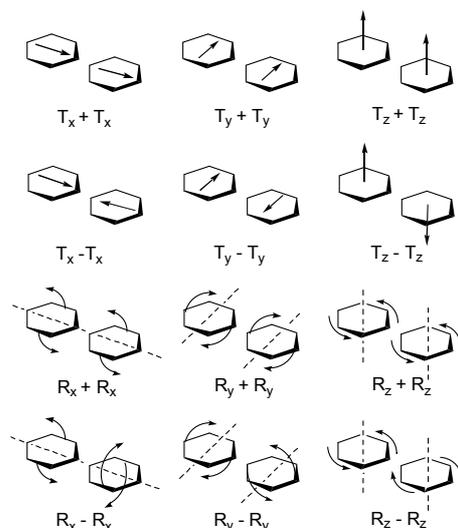


Fig. 1 Twelve basic motions of a molecular dimer.

分子軌道計算には GAUSSIAN03 を用い、各構成分子の単量体および二量体の構造最適化、基準振動解析を HF/6-311G(d,p) レベルで行った。

#### 【結果と考察】

ギ酸( $N=5$ )、酢酸( $N=8$ )、トリクロロ酢酸( $N=8$ )、安息香酸( $N=15$ )の各分子について、単量体および二量体の基準振動解析を行った。剛性定数解析の座標系は、Fig. 2 のようにとった。ギ酸二量体について、分子間振動の剛性定数を 12 次元で解析した結果 (一部) を Table. 1 に示す。表中の値、例えば Tx-Tx vs. Tx-Tx の項 ( $83.4 \text{ N m}^{-1}$ ) は  $x$  軸方向の反対称並進運動、すなわち水素結合の  $\text{OH}\cdots\text{O}$  方向の伸縮に相当する剛性定数を表す。

Tx-Tx vs. Tx-Tx の項について次元数依存性を調べたところ、ギ酸では 12~30 の範囲で、その他の酸では  $14\sim 6N$  の範囲でほぼ一定となった (Fig. 3)。ギ酸の場合は 12 個の基底がほぼ完全系をなすが、その他の酸では最低波数の分子内振動 (カルボキシル基の秤動振動) を展開基底に含める必要があることを示している。

次元数  $14\sim 6N$  の範囲では、剛性定数の段階的な増加がみられ、いくつかの特定の分子内振動モードが分子間振動と結合していることが示唆される。これらの分子内振動は、分子間振動における分子内弾性項として寄与すると考えられる。力学的モデルによる類推から、このような系の見かけの剛性定数  $\Phi_{\text{total}}$  は分子間および分子内振動の剛性定数  $\phi_{\text{inter}}$ ,  $\phi_{\text{intra}}$  をもちいて、

$$\Phi_{\text{total}} = \phi_{\text{inter}} + \phi_{\text{intra}} - \sqrt{\phi_{\text{inter}}^2 + \phi_{\text{intra}}^2}$$

と表せると仮定し、これらの値を算出した (Table 2)。ギ酸の分子骨格は堅く、剛体とみなす近似が妥当である。一方、トリクロロ酢酸は柔らかいため分子間相互作用の見かけの剛性が低下すると解釈できる。すなわち最小次元で解析した  $\Phi_{\text{total}}$  値は、分子内弾性を考慮した有効剛性定数とみなすことができる。

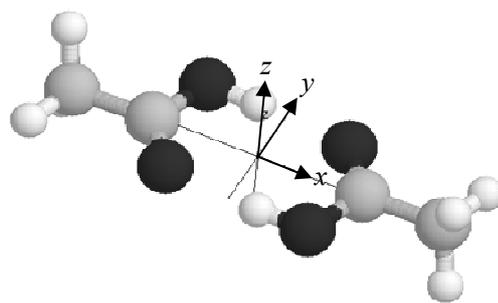


Fig. 2 Coordinate system used for the analysis of carboxylic acid dimers.

Table 1 Selected elements (in  $\text{N m}^{-1}$ ) of  $\Phi$  for formic acid dimer.

	Tx-Tx	Ty-Ty	Rz+Rz
Tx-Tx	83.4	-2.0	-7.8
Ty-Ty		22.3	-34.5
Rz+Rz			54.7

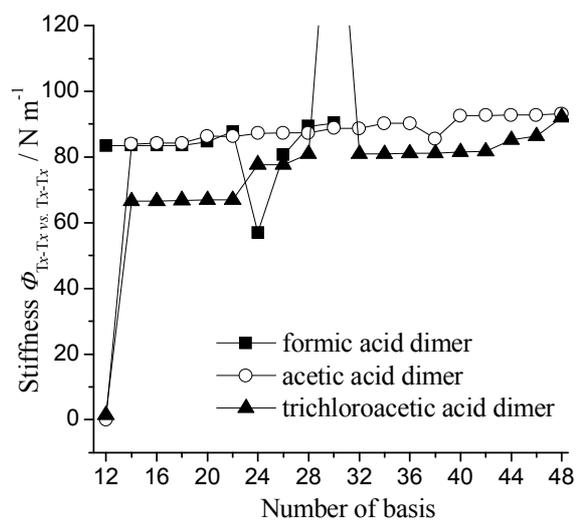


Fig. 3 Dependence of the Tx-Tx vs. Tx-Tx elements of  $\Phi$  on the dimension of the matrices.

Table 2 Inter- and intramolecular stiffness constants (in  $\text{N m}^{-1}$ ) for acid dimers.

	$\phi_{\text{inter}}$	$\phi_{\text{intra}}$	$\Phi_{\text{total}}$
formic acid	90.3	584.3	83.4
acetic acid	93.2	466.3	83.9
trichloroacetic acid	92.1	153.2	66.6
benzoic acid	90.8	326.8	78.5