

2P097

ab initio MD 法による水クラスターアニオン生成機構の理論的研究

(東大工¹, JST/CREST², 九大・高等研究機構³)

○渡邊 裕一朗¹, 八木 清^{1,2}, 川島 雪生³, 平尾 公彦^{1,2}

【序】水溶液中の過剰な電子は水分子に取り囲まれることで安定化し、水分子から遊離した溶媒和電子を形成する。溶媒和電子は水溶液中の電子移動反応に関与すると考えられており、たとえば生体系の電荷移動反応に重要な役割を担っている。水クラスターアニオンは、溶媒和電子の理想モデルとしてこれまでに様々な研究がなされてきた。実験では、 $n=2,6,7,11$ の特定のサイズの水クラスターアニオンが安定して生成する[1]が、その機構の詳細は明らかになっていない。

従来、密度汎関数法(DFT)は水クラスターと過剰電子の結合を過剰に強く見積もるため、この系を記述できないと考えられてきた。最近、我々は長距離補正(LC-)DFT法が水クラスターアニオンの垂直解離エネルギー(vertical detachment energy: VDE)を高精度に再現することを示した

[2](図 1)。LC-DFT計算は電子相関理論よりもはるかに計算負荷が軽く、従って分子動力学(MD)計算が可能である。本研究では水クラスターアニオンの生成機構をLC-DFT法に基づく *ab initio* MD法により探る。

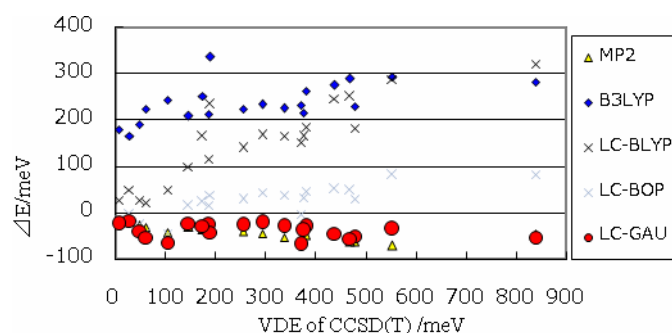


図1: 様々な電子状態計算法による水クラスターアニオンのVDEの誤差

【計算方法】水クラスターアニオンの MD 計算を実行した。初期構造は中性クラスターの最安定構造を用い、300K(I), 700K(II)に相当する初速度をランダムに与え、エネルギー一定の条件のもとで計算した。時間刻みは 0.4 fs, 200fs までの古典トラジェクトリーを求めた。エネルギーは $1.0E-05$ hartree のオーダーで保存しており、十分な精度を保持していることを確認した。得られた古典トラジェクトリーに沿って、2fs 毎に中性クラスターのエネルギーを計算し、VDE の時間変化を計算した。

【結果と考察】図 2(a), (b)にそれぞれ水 2 量体と 3 量体の VDE の時間変化を示す. 2 量体の VDE は主に 20~60meV の間で変動している. 過去の計算で, 水 2 量体の誤差は約 20meV 小さく出ることが分かっている. 図 2(a)において, 単純に平均すると-29.3 なので, 補正後の平均は約-10meV となる. VDE>0 の地点も複数個所確認できるので, アニオンがしやすいといえる. 一方, 3 量体(I)においては, VDE~-100 meV である. よって, 3 量体はクラスターが冷えている状態ではアニオンができにくいといえる. 3 量体 (I)では, クラスターは Ring 構造を保っており, 双極子モーメントが互いに打ち消しあい, 電子を新たに一つ外部から加えても, 付加しにくいとと考えられる. 以上より, 2 量体の生成機構, 3 量体でのアニオンクラスターのできない機構を説明することができた.

それでは, 3 量体の水クラスターアニオンはどのような条件ならできるだろうか. (II) のトラジェクトリーでは, VDE>0 の部分が比較的目立っている. 構造の時間変化を見ると(図 3), 最初は Ring 型として存在しているが, 次第に 3 本の水素結合のうちの 1 つが切れ、Ring 型から Linear 型へ遷移する. Linear 型になった場合は, 双極子モーメントの値が大きくなり, アニオンが安定になる. Linear 型の水クラスターアニオンは 130 meV の VDE を持つことが知られており, 50fs や 200fs 付近では Linear 型になっていることが分かる.

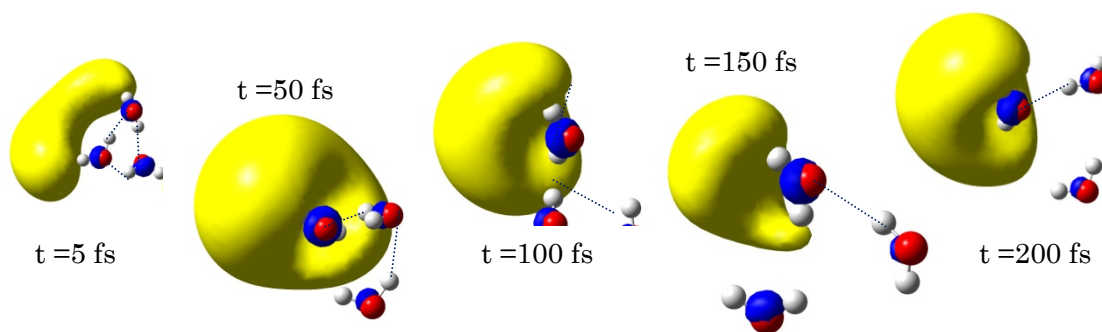


図 3:700K における構造の時間変化

参考文献

- [1] C. Desfrancois et al., J. Chem. Phys. **95**, 7760 (1991).
- [2] K. Yagi, Y. Okano, T. Sato, Y. Kawashima, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Phys. Chem. A in press.

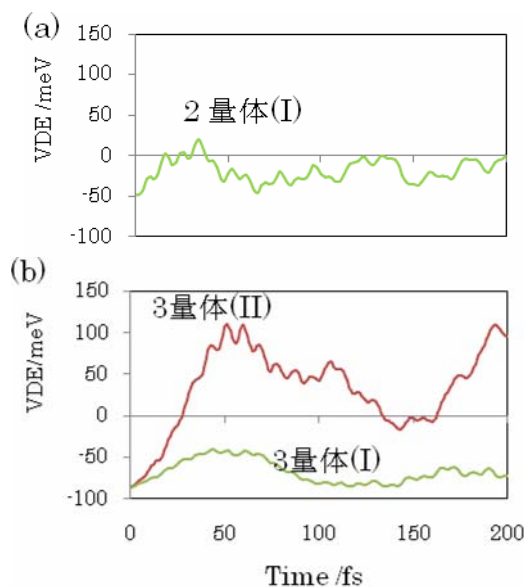


図2:(a)2量体 (b)3量体のVDEの時間変化. 3量体(I),(II)はそれぞれ初期運動エネルギーとして300K, 700Kを与えたMD計算.