

### 3P133

#### IMiCMO 法を用いた $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの理論的解析

(岐阜大工) ○宇田川太郎 酒井章吾

【序論】 水は生体内において必要不可欠であるだけでなく、様々な化学反応においても溶媒として重要な役割を果たす。特に水分子の生み出す様々な興味深い化学現象は、水分子と化合物間や各々の水分子同士で織りなす水素結合ネットワークによる影響が大きい。

その中で近年、水分子とプロトンから成るプロトン化水クラスター( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ )において、系を構成する水分子の数が 20 を超えたあたりで、IR スペクトルに特徴的な変化が観測されることが示唆された[1]。これは、水素結合ネットワークが 2 次元的なものから、3 次元的なものへと変化したことによるものと推測される。

このような大規模な水素結合ネットワークおよび水和構造は、第一溶媒和圏、第二溶媒和圏になるにつれ、取り扱う水分子の数が爆発的に増加するため、従来の *ab initio* 的手法で取り扱うことは困難を極める。それに対して、我々が近年開発している Integrated Multi-Center MO (IMiCMO)法[2]は、人為的なフラグメント分割を行わずに、系全体を同時に取り扱うことなく、各原子にかかる力を求めることが可能な手法である。そこで本研究では、IMiCMO 法を用いて分子動力学(MD)計算を行い、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ( $n=8, 16, 32$ )における水素結合ネットワーク構造の変化を、分子レベルで解析することを目的とした。

【理論】 IMiCMO 法では、はじめにある原子に着目し、共有結合半径および van der Waals 半径を規準に系を目的分子(Target molecule)、隣接分子(Adjacent molecule)、および環境分子(Environment molecule)の 3 つの領域へと分割する。

このように領域分けした系において、環境分子を点電荷として取り扱い、環境分子の作る場の中で、目的分子にかかる力を、目的分子および隣接分子を *ab initio* 法により取り扱うことで求める。これを全ての原子が目的分子に含まれるまで繰り返すことで、系全体の原子にかかる力を、系全体を同時に取り扱うことなく求める手法である。

本手法を MD 計算へと応用する場合、各ステップで上記の領域分けを行うため、分子・原子団の解離や、前のステップで異なる領域に属していた原子同士間での結合の生成なども本質的に取り扱うことが可能な手法である。

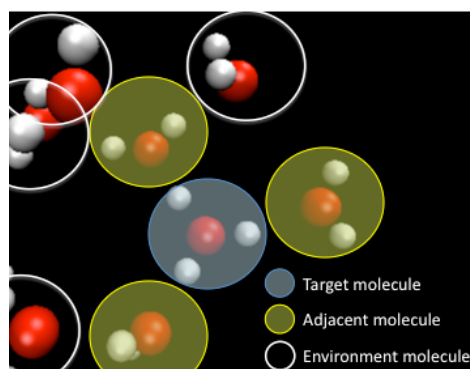


Figure 1. IMiCMO 法による領域分割例

【計算方法】 初期構造には、100 万 steps 行った Monte Carlo(MC)シミュレーションから、数点の座標を抜き出し作成したものをを用いた。IMiCMO 法による MD 計算では、電子状態の評価に IMiCMO-HF/6-31G\*\*を用い、時間刻み 0.3 fs で 10 ps 分の NVE シミュレーションを行った。時間発展には、速度ヴェルレ法を用いた。

【結果・考察】 IMiCMO 法による近似の妥当性を検証するために、Table 1 に HF/6-31G\*\* レベルで求めた、IMiCMO 法と通常の ab initio(full-QM)計算による  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{32}$  の全エネルギーを示した。なお、構造は MC シミュレーションの最終ステップのものを用いた。まず全エネルギーに関して、full-QM 計算と IMiCMO 法による結果は全エネルギーに対して誤差 0.48%であり、IMiCMO 法が良い精度で全エネルギーを算出していることがわかる。Gradient に関しても、平均絶対誤差 0.47mhartree/bohr と full-QM 計算と良く一致している。また、Gradient までの Total CPU Time についても、本手法を用いることで 1CPU の計算で約 7 倍高速化されていることがわかる。領域分けした各系の計算は、完全に並列に処理可能なため、並列化効率も非常に良いと期待される。以上のことから、本手法により算出した Gradient を用いて、構造最適化や MD 計算を行うことの妥当性が示されたと言える。

Table 1. Total energy of  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{32}$  cluster with HF/6-31G\*\* level.

	Conventional	IMiCMO
Total Energy (a.u.)	-2509.240879	-2509.221732
Total CPU Time (sec.)	2008.8	296.5

Figure 2 には  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_8$  の各ステップにおける、各酸素原子から 3 番目に近い水素原子との距離の変化のトラジェクトリを示した。ここでは、10 ps 分のシミュレーションで水素移動の観測されたプロトンアクセプターである、3 つの酸素原子にのみ着目した。図から 7 ps 付近までは、瞬間的な水素移動は見られるものの、ほぼ O(9)が  $\text{H}_3\text{O}^+$ として存在していることがわかる。また、7 ps 以降は O(6)が  $\text{H}_3\text{O}^+$ として存在している。つまり、IMiCMO 法では系を領域分割し、系全体を一度に取り扱うことなく計算を行うにも関わらず、水素移動反応のような反応途中で構成分子が大きく変化する系にも適用可能であることが示された。

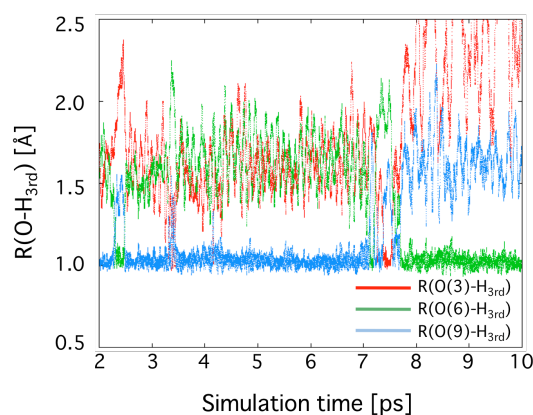


Figure 2.  $R(\text{O}-\text{H}_{3\text{rd}})$  のトラジェクトリ

詳細な解析結果に関しては当日報告する。

【Reference】 [1] M. Miyazaki, *et al.*, *Science*, **304**, 1134 (2004), J. -W. Shin, *et al.*, *Science*, **304**, 1137 (2004). [2] S. Morita, S. Sakai, *J. Comput. Chem.*, **22**, 1107 (2001).