

Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた

水酸化ナトリウム水和クラスターの解析

(横浜市大国際¹・JAEA²・JST-CREST³) ○小泉 亮人¹・志賀 基之^{2,1}・立川 仁典^{1,3}

【序論】OH⁻移動は、H⁺移動と同様に生体内や化学反応などの様々な領域で重要な役割を果たしていることが知られている[1]。その中でもNaOHの水和過程におけるOH⁻移動機構を理解するために、ナトリウム水和クラスター(NaOH(H₂O)_n)について実験・理論の両面から研究されている。実験ではラマンスペクトル分光や中性子回折から構造に関する報告がされている[2,3]。しかしながら、これらの報告は凝集系におけるものであり、NaOH(H₂O)_nのn<5の詳細な構造は不明である。一方、理論計算ではIRスペクトルや平衡構造について報告されている。n=1の平衡構造をFig.1に示す。*Ab initio* MOの平衡構造では中央の水素(H^{*})が片側の酸素原子に寄った構造をとることが報告されている[4]。しかしながら、水素結合を有する系においては、水素原子核自身の量子揺らぎが大きいため骨格構造に影響を与えることが指摘されている[1]。

そこで本研究では、水酸化ナトリウム水和クラスターの最小単位であるNaOH(H₂O)を計算対象とし、温度効果、核の量子揺らぎも考慮することのできる*ab initio*経路積分分子動力学(PIMD)法[5]を用いて構造について詳細に解析した。

【理論】経路積分法では、N体の量子的な粒子(原子核)を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計にしたがってN×P体の古典粒子(ビーズ)として扱うことで原子核の量子性を表現する。計算にはΔt=0.1fsで5000stepsの熱平衡状態に達した後、45000steps分の核配置を抽出する。温度は300K、ビーズ数は16に設定し、電子状態はMP2(full)/aug-cc-pVDZレベルで評価した。Fig.2にPIMDによるスナップショットを示す。

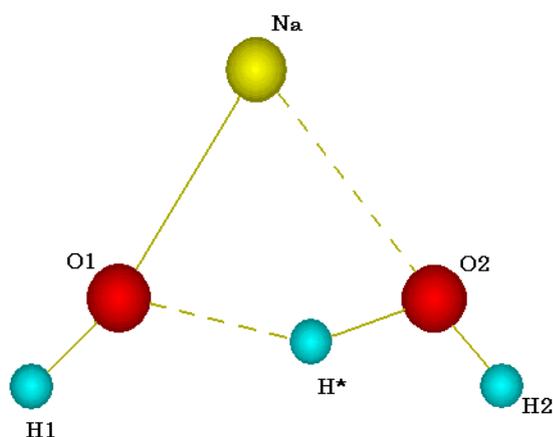


Fig.1. NaOH(H₂O) の平衡構造

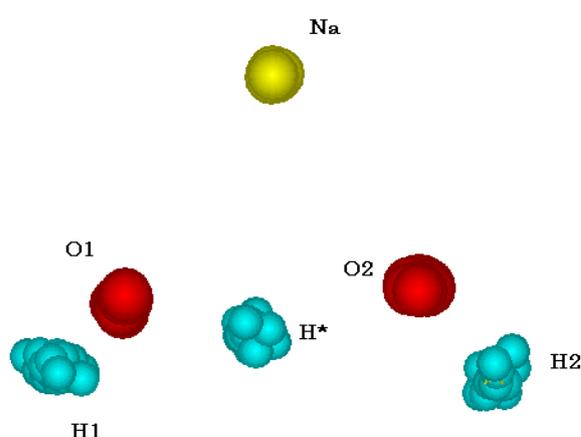


Fig.2. *ab initio* PIMD 法による NaOH(H₂O)のスナップショット

【結果と考察】

今回は 20000steps の核配置のサンプリングによって得られた結果を示す。

[一次元分布] Fig.3 に ΔR_{OH^*} の一次元分布を示す。横軸と縦軸は ΔR_{OH^*} および分布を表す。 ΔR_{OH^*} は、 $\Delta R_{OH^*} = R_{O_1H^*} - R_{O_2H^*}$ 、であり、 $\Delta R_{OH^*} = 0$ は H^* が 2 つの O 原子間の中央に位置することを意味する。平衡構造(EQ)では $\Delta R_{OH^*} = \pm 0.47$ であり片側の酸素に寄った構造を示す。遷移構造(TS)では $\Delta R_{OH^*} = 0$ であり酸素間の中央に H^* は位置する。また、障壁は 4.78 [kJ/mol] である。Fig.3 から PIMD による ΔR_{OH^*} は 0[Å] 近傍に分布しやすいことがわかる。これは温度および量子効果によって障壁を越えやすくなったため酸素間の中央に位置しやすくなったと考えられる。

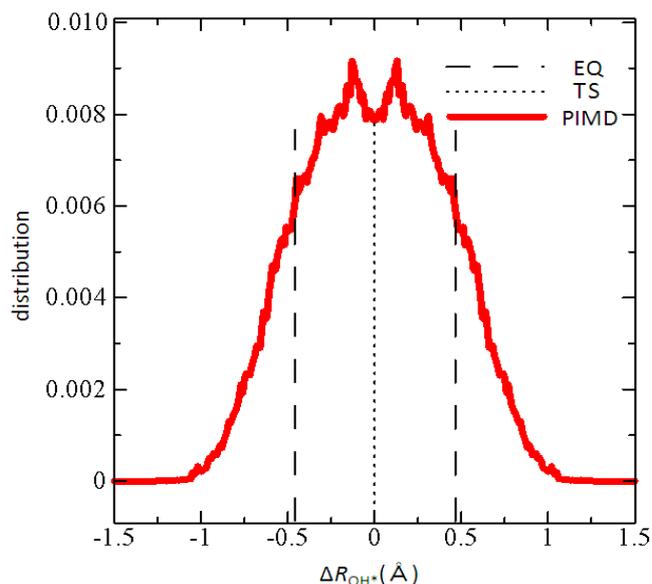


Fig.3. 平衡構造(EQ)、遷移構造(TS) および PIMD による ΔR_{OH^*} (Å) の分布

[二次元分布] Fig.4 に NaOH(H_2O) の ΔR_{OH^*} と R_{OO} の二次元分布を示す。縦軸と横軸はそれぞれ ΔR_{OH^*} および R_{OO} を示す。また図中の “+”、“×” はそれぞれ EQ($\Delta R_{OH^*} = \pm 0.47, R_{OO} = 2.48$) および TS(0.00, 2.38) を示す。Fig.4 から、ピーク位置は(0.00, 2.39)であることがわかる。また R_{OO} が長いとき、 H^* は片側の O 原子に寄った構造 ($O \cdots H^* - O$) をとりやすいことがわかる。その他、詳細は当日発表する。

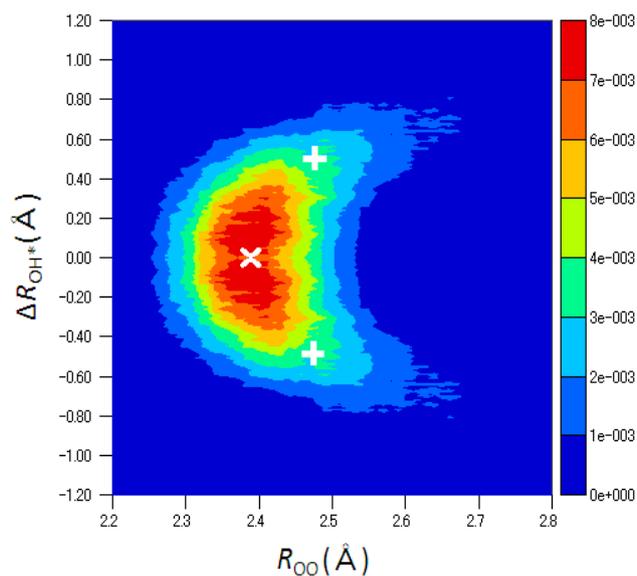


Fig.4. ΔR_{OH^*} と R_{OO} の二次元分布

- [1] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, and M. Parrinello, *Science*, **275**, 817 (1997). [2] M. Moskovits and K. H. Michaelian, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2209 (1980). [3] F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **114**, 8056 (2001). [4] A. Kumar, M. Park, J. Y. Huh, H. M. Lee, and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12484 (2006). [5] M. Tachikawa, M. Shiga, S. Miura, *J. Chem. Phys.*, **115**, 9149 (2001).