

Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた

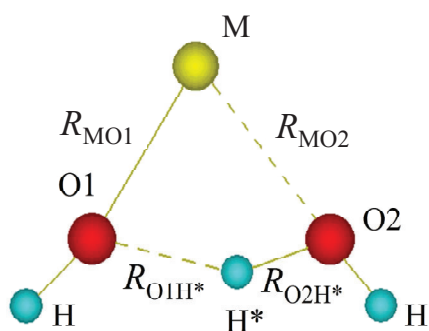
アルカリ金属水酸化物(LiOH, NaOH, KOH)水和クラスターの解析

(横浜市大院¹, JAEA²) ○小泉 亮人¹, 志賀 基之², 立川 仁典¹

【序論】水は様々な金属と水和クラスターを形成することが知られている。金属イオンの水和機構を理解することは、単なる物理化学的な興味だけでなく、多くの生体分子の構造や機能の解明にも重要である[1]。我々のグループでは、OHの水和過程の最も単純な系である H_3O_2 に関する計算を実行してきた。この系に対しては、数多くの実験[2]、理論計算[3-5]が報告されている。その中でも我々は、低温領域から高温領域まで経路積分分子動力学(PIMD)法を適用することで、低温と高温での幾何学的同位体効果(GIE)が異なる原因を解明してきた。一方、 H_3O_2 にアルカリ金属イオン M^+ ($M=Li, Na, K$) が付加したアルカリ金属水酸化物水和クラスターの最小単位である $MOH \cdot H_2O$ については、*ab initio* MO 計算による結果のみが報告されている[6-8]。しかしながら、温度効果および核の量子効果を考慮することで $MOH \cdot H_2O$ が未だどのような構造をとり、どのように GIE が寄与するのかは十分に知られていない。

そこで本研究では、アルカリ金属水酸化物水和クラスター ($LiOH \cdot H_2O$, $NaOH \cdot H_2O$, $KOH \cdot H_2O$) およびそれらを重水素置換したクラスター ($LiOD \cdot D_2O$, $NaOD \cdot D_2O$, $KOD \cdot D_2O$) に対して、温度効果および核の量子効果を考慮することのできる *ab initio* PIMD 法を用いることで、それらの構造および GIE のアルカリ金属依存性を系統的に解析した。

【計算方法】経路積分法では、 N 体の量子粒子(原子核)を $N \times P$ 体の古典粒子(ビーズ)として扱うことで原子核の量子効果を表現する。計算条件は、すべてのクラスターに対して、温度 300 K、ビーズ数 16、電子状態を MP2/aug-cc-pVDZ レベル(K原子のみ MP2/6-31+G(2d))で評価し、5000 steps の熱平衡状態に達した後、45000 steps 分の核配置をサンプリングした。



$$\delta_{MO} = R_{MO1} - R_{MO2}$$

$$\delta_{OH^*} = R_{O1H^*} - R_{O2H^*}$$

Fig.1. Schematic illustration of $MOH \cdot H_2O$ cluster

Table1. Geometrical parameters of $MOH \cdot H_2O$ ($M=Li, Na, K$) for equilibrium(EQ) and transition(TS) structures [\AA].

The barrier heights between them are also shown [kJ/mol].

M	EQ			TS		
	Li	Na	K	Li	Na	K
R_{MO1}	1.686	2.037	2.368	1.803	2.101	2.433
R_{MO2}	1.934	2.222	2.519	1.802	2.101	2.433
R_{O1H^*}	1.654	1.515	1.490	1.225	1.222	1.224
R_{O2H^*}	1.014	1.044	1.056	1.223	1.222	1.224
ΔE	-	-	-	11.9	4.8	3.4

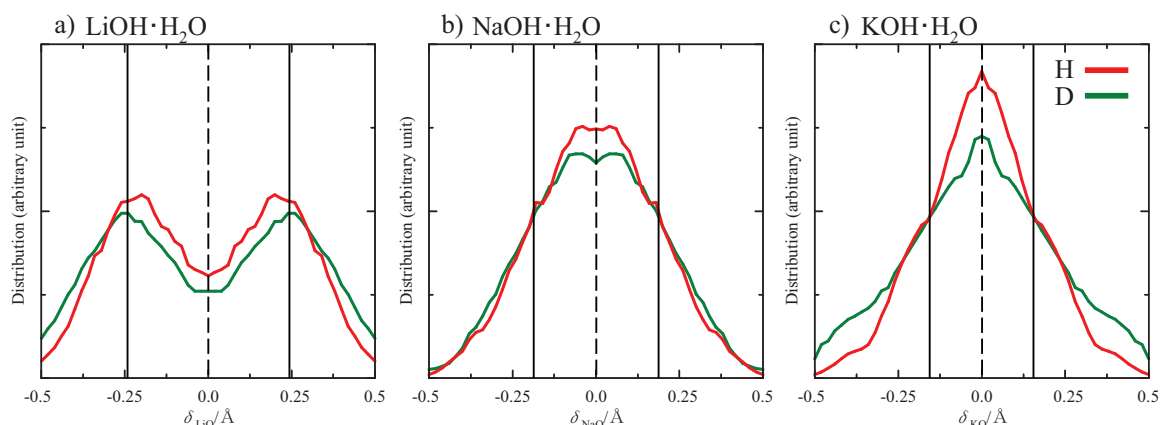


Fig.2. One-dimensional distributions of δ_{MO} (M=Li, Na, K)

【結果と考察】

図1に $MOH \cdot H_2O$ の構造を、表1に主な構造パラメータと障壁の高さを示す。表1から、 $MOH \cdot H_2O$ の平衡(EQ)構造では非対称的な構造をとるのに対して、遷移(TS)構造では対称的な構造をとることが分かる。またEQ構造とTS構造のアルカリ金属依存性に注目すると、Li, Na, Kの順に R_{MO} の距離が伸びていることが分かる。

図2に *ab initio* PIMD 計算により得られた、a) $LiOH \cdot H_2O$ 、b) $NaOH \cdot H_2O$ 、c) $KOH \cdot H_2O$ の δ_{MO} の一次元分布を示す。赤線はH体、緑線はD体の分布を意味する。縦の黒の実線と破線はそれぞれEQ構造とTS構造における δ_{MO} の値を表す。

図2a)から、 δ_{LiO} は共にEQ付近にダブルピークを示し、EQ構造に対応する δ_{LiO} をとりやすいことが分かる。それに対し図2b)とc)から、 δ_{NaO} と δ_{KO} は共にTS付近にシングルピークを示し、TS構造に対応する $\delta_{MO}=0$ をとりやすいことが分かる。このように温度効果と核の量子効果を考慮することで、 $NaOH \cdot H_2O$ と $KOH \cdot H_2O$ では、既存の分子軌道計算における不安定なTS構造に相当する $\delta_{MO}=0$ をとりやすいことが分かった。これはアルカリ金属イオン M^+ と $H_3O_2^-$ の距離が長くなるほど、 M^+ が $H_3O_2^-$ の構造を歪ませずに $H_3O_2^-$ 内の水素結合間距離を短くさせ、 $M^+ \cdot H_3O_2^-$ といったクラスターを形成しやすくなるためと考えられる。また、表1に示した ΔE は、Li, Na, Kの順にそれぞれ 11.9[kJ/mol], 4.8[kJ/mol], 3.4[kJ/mol] と小さくなっている。

図2a)、b)、c)から、H体の方がD体よりも $\delta_{MO}=0$ 付近で強いピークを示し、明らかなGIEが見られた。これは、核の量子効果を考慮することにより初めて得られる結果である。しかしながら、なぜ水素原子を含まない構造パラメータ δ_{MO} が、H/D置換することでこのような分布の違いが生じたのか。そこで、図1におけるOO間の中央にある水素原子 $H^*(D^*)$ の位置 (δ_{OH^*}) と δ_{MO} の二次元分布を解析した。その結果、 $H^*(D^*)$ がOO間障壁を越えてOO間の中央に位置しやすいほど、 $\delta_{MO}=0$ をよりとりやすくなることが分かった。すなわち δ_{MO} は $H^*(D^*)$ の位置に大きく依存することを意味する。また、Li, Na, Kの順に δ_{MO} と $H^*(D^*)$ の位置の依存性が小さくなることも分かった。

[1] J. S. Rao, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12944 (2008). [2] E. G. Diken, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 487 (2005). [3] A. B. McCoy, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **123**, 064317 (2005). [4] M. Tachikawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 11908 (2005). [5] K. Suzuki, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **129**, 144310 (2008). [6] A. Yoshikawa, *et al.*, *Theo. Chem.*, **681**, 27 (2004). [7] A. Veerman, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **123**, 084321 (2005). [8] A. Kumar, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12484 (2006).