

水酸化物イオン水和クラスター $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ に関する理論的研究

(北大院理) ○関 奈々美、 中山 哲、 武次 徹也

【研究背景】

水中でのプロトン・水酸化物イオンの溶媒和や移動の機構は、生体内化学反応などにも深く関わっていることから化学や生物など幅広い分野において興味を持たれており、多くの分光実験や理論計算、分子シミュレーションによる研究が行われてきている^[1]。最も簡単な溶媒和構造は、1個のイオンと n 個の水分子($n=1,2, \dots$)で構成される水和クラスターであり、水分子の数 n に従って多様なクラスター構造を取ることが知られている。これまでのところ、プロトンを含む系に関しては多くの研究がなされているが、水酸化物イオンを含む系に関しては $\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O}) : n=1)$ の報告は多いが、それより大きい水和クラスター($\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n : n \geq 2$)の研究例は少なく、未解明な部分が多く残されている^{[2],[3]}。

そこで本研究では、水酸化物イオン水和クラスター $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ を取り上げ、クラスターの構造および構造転位に伴う電荷移動の機構(Fig. 1)について詳細に調べる。さらに原子核の量子効果や同位体効果についても併せて議論する。

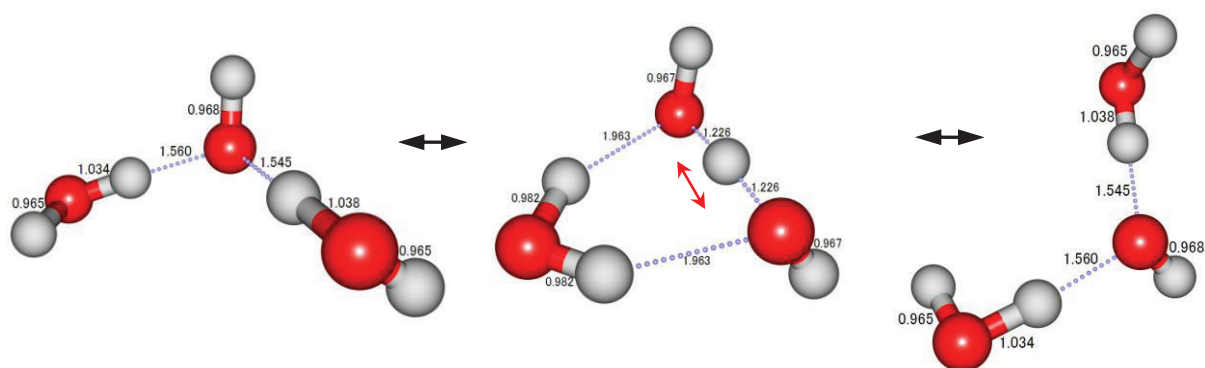


Figure 1. $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ の構造 左:最安定構造(EQ)、中:遷移状態構造(TS)、右:最安定構造(EQ)。数値は結合長(Å)

【計算手法】

水酸化物イオン水和クラスター $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ を計算対象とし、高精度 *ab initio* 電子状態計算により最安定構造および構造転位の遷移状態構造を求めた。種々の計算手法と基底関数を適用し、構造転位のエネルギー障壁について検討を行った。続いて *ab initio* 分子動力学(AI-MD)計算により、クラスターの熱運動および構造転位に伴った電荷移動の機構について調べた。さらに *ab initio* 経路積分分子動力学(AI-PIMD)法による原子核の量子効果、さらには同位体効果に関する議論も行う。

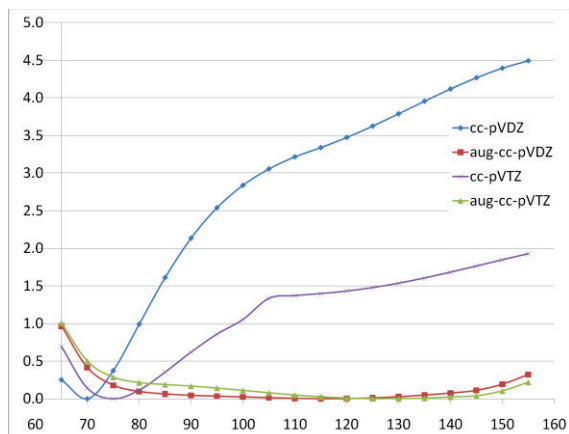


Figure 2. O-O-O 角に対するエネルギープロファイル
縦軸: 相対エネルギー(kcal/mol)、横軸: O-O-O 角(deg.).
計算レベル: MP2、O-O-O 角以外の自由度は最適化した。

Table I. 構造転位のエネルギー障壁

method	basis	barrier/kcal/mol
MP2	aug-cc-pVDZ	1.604
	aug-cc-pVTZ	1.357
	aug-cc-pVQZ	1.351
DFT(B3LYP)	aug-cc-pVDZ	2.444
	aug-cc-pVTZ	2.419
	aug-cc-pVQZ	2.364
CCSD(T)	aug-cc-pVDZ	1.772
	aug-cc-pVTZ	1.493

【計算結果】

まず、構造最適化を行い、最安定構造(EQ)及び構造転位の遷移状態構造(TS)を求めた。最安定構造では C_1 、遷移状態構造では C_2 対称性の構造が得られた。最安定構造は基底関数、とりわけ diffuse 関数の有無に大きく依存した(Fig. 2)。以後の *ab initio* シミュレーションで計算コストを下げるには、できる限りコンパクトな基底関数が望ましいため、精度の高い計算結果を再現するように diffuse 関数の調節を行った。遷移状態構造に対しては基底関数の違いによる変化は小さかった。

様々な計算レベル・基底関数を用いて遷移状態構造と最安定構造のエネルギー差から構造転位のエネルギー障壁を計算した結果を Table I に示した。MP2/aug-cc-pVTZ では 1.36 kcal/mol、CCSD(T)/aug-cc-pVTZ では 1.49 kcal/mol となり、およそ近い値が得られた。一方、DFT(B3LYP)/aug-cc-pVTZ では 2.42 kcal/mol となり、エネルギー障壁が高く見積もられた。これらのエネルギー障壁の値から、常温(300 K)でも構造転位は起こりうるが、非常にまれであることが予想される。

次に AI-MD 計算(300 K)を行い、クラスターの熱運動により構造転位が起こるか否かを確認したが、構造転位の起こる確率が非常に低く、AI-MD 計算では非常に長時間のシミュレーションが必要となるため、このままではあまり現実的ではない。そこで、O-O-O の角度が構造転位を特徴づける変数であることに着目し、アンブレラサンプリングにより O-O-O の角度を変数とする自由エネルギー曲面を求め、簡単な解析関数にフィッティングした後、ポテンシャルに足しこむ計算を行った。

計算結果の詳細、及び AI-PIMD 計算による原子核の量子効果、水素原子の同位体効果に関する議論については当日発表する。

【参考文献】

- [1] S. S. Xantheas, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10373 (1995).
- [2] W. H. Robertson, E. G. Diken, E. A. Price, J. -W. Shin, and M. A. Johnson, *Science* **299**, 1367 (2003).
- [3] M. E. Tuckerman, A. Chandra, and D. Marx, *Acc. Chem. Res.* **39**, 151 (2006).