

Ab initio 経路積分分子動力学法を用いた銀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^{2,1}, 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とっても大変重要である[1]。近年、銀水和クラスター $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ について、IR スペクトル分光法を用いた実験[2]や *ab initio* 分子軌道法を用いた理論計算[3,4]が報告されている。これにより、第一水和圏だけからなる $n = 1, 2, 3$ の水和構造は明らかとなったが、第二水和圏を形成しはじめる $n = 4$ 以降の構造はまだ解明されていない。第二水和圏における水分子どうしの柔らかい水素結合は大きな揺らぎをともなうため、理論解析にはその効果を適切に考慮した手法が不可欠である。

そこで本研究では、 $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 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* 経路積分分子動力学(PIMD)法[5]を適用した。また、得られた核配置を用いて、各 OH 伸縮の local モードを算出した。

【計算方法】二段階の計算過程を経て、OH 伸縮の local モードを算出した。一段階目に、PIMD 計算を行った。そこでは、 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性を表現している。PIMD 法の計算条件は、温度 300 K、ビーズ数 16、電子状態を MP2/6-31G(d)レベル(Ag 原子は def2-SVP)で評価し、10000 steps の熱平衡状態に達した後、40000 steps の核配置をサンプリングした。二段階目に、PIMD 計算でサンプリングした核配置から数千配置を選び、各配置で OH 結合方向の一次元ポテンシャル曲線を作成した。その上で核の波動関数を解き、OH 伸縮の local モードを算出した。

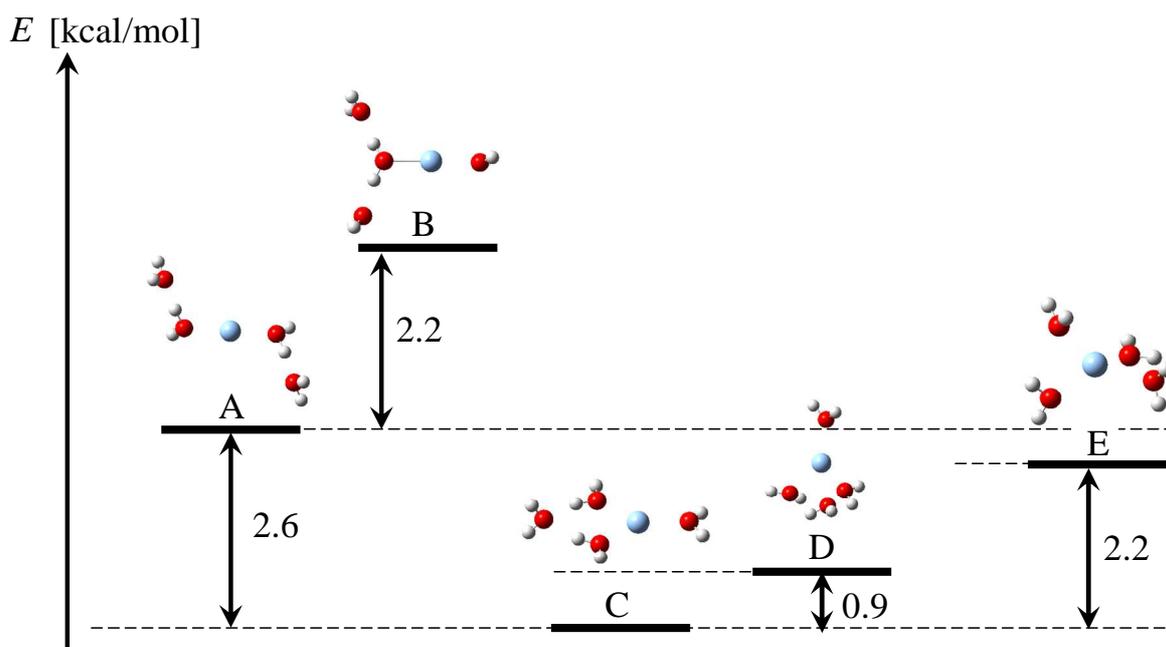


Fig.1. Various equilibrium structures of $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ at MP2/6-31G(d) (def2-SVP for Ag atom).

【結果と考察】

図1に、MP2/6-31G(d) (Ag原子はdef2-SVP) レベルで得られた $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の平衡構造を示す。縦軸は相対エネルギーを表す。これまでの理論計算で報告されていたように[3,4]、第一水和圏に水分子を三つ持ち、第二水和圏にダブルアクセプターの水分子を持つ平衡構造Cが最安定である。

次に、Cの構造を用いて *ab initio* PIMD 計算を行った。図2に PIMD 計算で得られた代表的な構造のスナップショットを示す。図2上の数字は原子同士を区別するために便宜上記した。図1における平衡構造Cのように、第一水和圏に水分子を三つ持ち、第二水和圏に水分子を一つ持つ構造を取りやすいことが分かる。なお、構造Cから構造Dへの障壁の高さは4.1 kcal/molあるため、本PIMD計算では構造Cのみの分布が得られたものと考えられる。

PIMD 計算により得られた分布から数千配置を抽出し、各OH伸縮のlocalモードを算出した。図3に水素結合を持つO3H9とO2H7の分布を示す。横軸は振動数(cm^{-1})、縦軸は分布強度を表す。O3H9のモードは 3440cm^{-1} 近傍に、O2H7のモードは 3400cm^{-1} 近傍にピークを持つことが分かる。O3H9とO2H7に関する基準振動解析の振動数は、対称伸縮 3622cm^{-1} 、逆対称伸縮 3651cm^{-1} であるため、O3H9とO2H7のlocalモードは大きくレッドシフトしていることが分かる。これはOH伸縮のポテンシャルの非調和性に起因する。一方、実験でこれらのモードに相当すると考えられる振動数は 3380cm^{-1} 近傍にピークを持つ[2]。本手法を用いることにより、スケールファクターを用いることなく、OH伸縮の振動数を再現できることが分かった。その他詳細は、当日ポスターにて発表する。

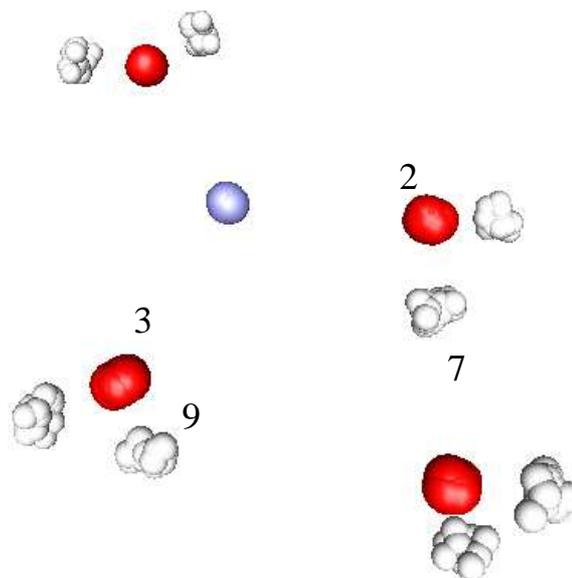


Fig.2. Snapshot of $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ obtained by PIMD calculation.

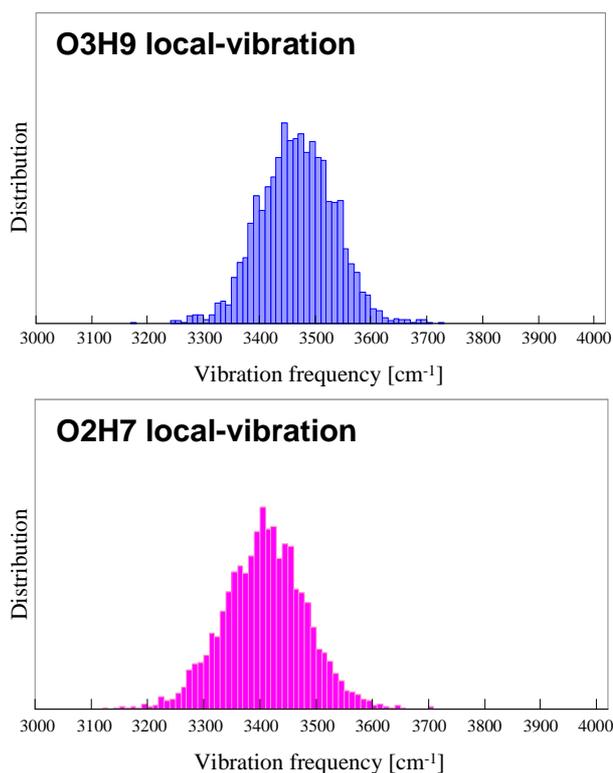


Fig.3. Distributions of local mode for hydrogen-bonded O3H9 and O2H7.

[1] J. S. Rao, T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski, and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 12944 (2008). [2] T. Iino, K. Ohashi, K. Inoue, K. Judai, N. Nishi, and H. Sekiya, *J. Chem. Phys.* **126**, 194302 (2007). [3] E. C. Lee, H. M. Lee, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **119**, 7725 (2003). [4] D. Feller, E. D. Glendening, and W. A. de Jong, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1475 (1999). [5] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008)