

## 4D04

溶質電荷に対する水の静電応答の微細構造と微視的水和構造変化  
(九大理) ○久保田陽二, 秋山良

### 【序】

溶質分子に対する水の誘電応答は、分光スペクトル、電子移動反応や溶質の水和自由エネルギーの計算と密接に関連する重要な物理量である。一般的に連続誘電体を用いた溶媒和効果の見積もりは行なわれており、多くの場合、巨視的な電場を用いた実験に基づく巨視的な誘電率と線形応答が仮定されている。しかし、溶質のサイズが溶媒分子と同程度の場合、溶媒を連続誘電体で近似する正当性は疑わしい。また反応に関わる局所的な電場は水の微視的な配向に敏感であり、巨視的な一様電場では想定されていない大きな電場変化が存在する。実際、分子論的描像に基づいた溶質と溶媒モデルによる水の応答（図1）は幾つかの方法で計算されており、溶質イオンの電荷に対して強い非線形性を示す事が知られている。ただし溶質電荷が $\pm e$ を超えた時に、積分方程式理論を用いた理論計算とシミュレーションによる数値計算では定性的に異なる結果が発表されている。前者の結果は線形応答よりも強い応答、後者の結果は誘電飽和というように逆の傾向を示している。



図1. イオン電荷  $Q$  に応じて溶媒は分極する。

### 【数値計算】

多数の水分子の中に単一イオン分子を入れた系の分子動力学シミュレーションを行なった。修正エwald法を用いてイオン分子位置における水分子が作るクーロンポテンシャルを計算し、イオン電荷に対する溶媒の応答を求めた。またクーロンポテンシャルのイオン電荷微分およびポテンシャル揺らぎを計算し、溶媒の分極率を得た。具体的な計算条件を以下に示す。能勢-フーバー熱浴を用いて定温定積条件で計算を行ない、温度は 298K とした。粒子数密度は 298K における水の密度 ( $33.33 \text{ g/cm}^3$ ) に固定して粒子数を 32~1728 個に変化させた計算結果から、有限サイズ効果を十分に抑えられるように粒子数を定めた。水のモデルとして主に SPC/E モデルを用いた。また計算結果の検証のため、シミュレーションで標準的に使われている幾つかの水のモデル (SPC/E, SPC, TIPS, TIP3P, TIP4P, TIP4P-2005, TIP4P-i, TIP4P-ew) を用いた計算も行なった。

## 【結果と考察】

図2に分極率を与える物理量として、イオン電荷 $Q$ に対する応答(溶媒が作るクーロンポテンシャル)の $Q$ による微分値を示す。これはクーロンポテンシャルのゆらぎと一致する。連続誘電体モデルの結果(図2中の点線)はイオン電荷に対して一定値であるのに対し、分子動力学シミュレーションの結果はイオン電荷に対して非対称性、非線形性を示す。分極率の変化量は大きく、最小値と最大値は2倍以上も異なっている。 $Q$ の小さい所( $-e < Q < +e$ )ではこれまでのシミュレーションの結果と同様な

傾向を示している。そして、 $Q \sim -e$ では強い誘電飽和の傾向が見られる。基本セルのサイズ依存性を調べた結果  $N=500$  程度の粒子数で計算結果は収束しており、上述の相違が分子動力学シミュレーションの有限サイズ効果に起因するとは考えられない。従って、RISM理論やそれ以外の積分方程式理論を用いた再検討も必要となると考えられる。さらに今回の分子動力学計算の結果は誘電応答挙動に対して新しい描像を与える。即ち、溶媒の応答には微細構造があり、また誘電飽和挙動は $\pm 2.5e$ を超えると急に無くなり線形応答に近づく事もわかった。<sup>(1)</sup> イオン周りの動径分布関数及び水和殻解析を行なった結果、溶媒の応答は第2水和殻程度までで概ね決定される事がわかった。イオン電荷がある程度の大きさになるとイオン近傍の溶媒和構造は概ね固定され、応答に劇的な変化が見られなくなる事が線形応答に近づく要因であろう。

溶媒応答の微細構造は水素結合ネットワークの切り替わり等、溶媒の配置構造の微視的变化に起因していると考えられ、計算結果が用いた水のモデルのポテンシャルに依存して敏感に変化する事も想定される。幾つかの標準的な水のモデルを用いてシミュレーションを行なった結果、どのモデルでも溶媒の応答にほぼ同様な微細構造が見られる事がわかった。<sup>(2)</sup>

## 参考文献

(1) Y. Kubota and R. Akiyama, J. Phys. Chem. Lett. **2**, (2011) 1588-1591.

(2) Y. Kubota and R. Akiyama, in preparation.

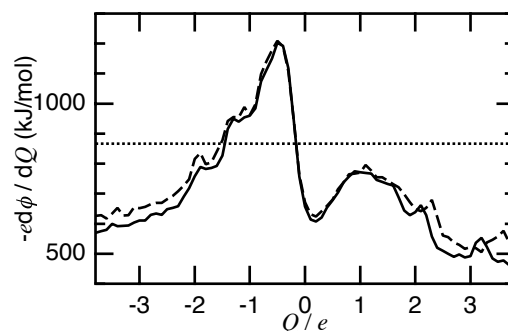


図2. 局所分極率の溶質イオン電荷依存性。実線：水分子数  $N=1000$ ，破線： $N=64$ 。点線：線形応答近似・連続誘電体モデル(ボルンモデル)。