

徐冷法による水六量体アニオンクラスターの安定構造探索

(九大院理*、東大院工**、ハーバード大***、イリノイ大****)

○川島雪生*、中野晴之*、佐藤健**、Mark A. Watson***、八木清****

【序】水アニオンクラスターは過剰電子が水溶液中に溶けて生成する水和電子の微視的な描像を捉えるためのモデルとして理論・実験の両面からこれまで盛んに研究されてきた。実験において $n=2, 6, 7, 11$ の特定サイズの水アニオンクラスターが安定に存在することが知られているが[1]、依然、その生成機構や構造などの詳細についてはまだ明らかになっていないことが多い。これら水アニオンクラスターを含め、分子クラスターの構造の詳細の理解を妨げるの一つとして、分子クラスターのサイズが増加するにつれ、莫大な数の異性体が存在するようになり、最安定構造を特定できないことが挙げられる。

分子シミュレーションは安定な構造を探索する上で強力な武器となる。しかし、分子クラスターのシミュレーションをする上で二つの困難が伴う。一つ目は、準安定構造が無数に存在するため、通常のシミュレーションだと効率のよいシミュレーションが実行できないことである。二つ目は分子クラスターのモノマー同士は水素結合等のいわゆる「弱い相互作用」で結合しており、この相互作用を効率よく記述することが難しいことである。本研究で扱う水アニオンクラスターにおいては一層難しくなる。

一つ目の困難を克服するために、準安定構造が無数に存在する系において最安定構造を探索されるためによく用いられる徐冷法による分子シミュレーションを行う。高温の状態から分子シミュレーションを開始し、徐々に温度を下げるこの手法は準安定構造が無数にある系においても配置空間を幅広く探索し、安定構造に辿り着くことが可能となる。二つ目の困難を克服するために、弱い相互作用を効率よく取り込むための計算手法として長距離補正密度汎関数法の LC-DFT 法を用いる。これまでの我々の水アニオンクラスターの研究により、LC-DFT 法は水アニオンクラスターの垂直解離エネルギー(vertical detachment energy (VDE))を高精度に再現し、水アニオンクラスターの電子状態を精度よく記述できることが分かっている[2]。

本研究では、徐冷法による LC-DFT 法に基づいた *ab initio* 分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、水六量体アニオンクラスターの構造探索を行い、水六量体アニオンクラスターの様々な異性体について調査した上、最安定構造を特定し、これらの構造の詳細について明らかにすることを目的とする。

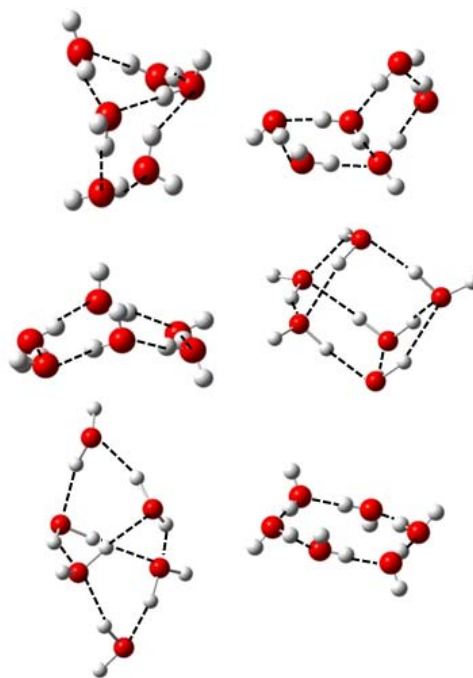


図1 中性アニオンクラスターの安定構造

【計算方法】6つの水六量体中性クラスターを初期構造とした上、初期速度をランダムにし、それぞれ5本ずつMD計算を実行する。800Kから徐々に温度を下げ、最終的に10Kになるように温度制御を行う。0.4 fsの時間刻みで5000点の古典トラジェクトリを求めた。電子状態については、LCgau-BOP/aug-cc-VDZの条件で計算した。次に、分子シミュレーションで得られた構造についてそれぞれ構造最適化をした上、VDEを計算し、基準振動解析を行った。

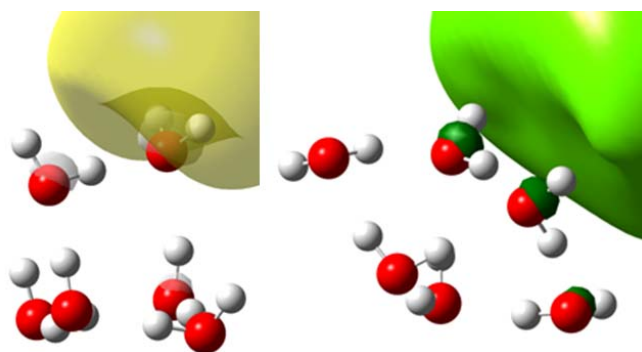


図2 得られた構造(左: V、右: I)のSOMO

【結果】得られた水アニオンクラスターの構造の中で最も安定な5つの構造の計算結果を表1に示す。これら5つの構造のエネルギーの差は1 kcal/mol前後であり、どれも同じくらい安定であった。次に、VDEの計算結果について見るとI-IVの構造については100 meV以内であるのに対して、Vは約400 meVで他の構造よりも大きいことが分かる。実験ではVDEが200 meV程度のクラスターと400 meV以上の二種類のクラスターが存在していることが知られている[3]。Vの構造については実験の研究によって提案されたものと同じ構造であった。それに対して、I-IVについては実験で提案された構造とは異なるものであった。

構造IのSOMOと構造VのSOMOを図2に示す。左の構造Vにおいては両方の水素原子が他の水分子と水素結合しない一つの水分子(いわゆる acceptor-acceptor型)が過剰電子と結合していることが分かる。一方、右の構造Iにおいては複数の水分子(donor-acceptor型)それぞれ片方の水素原子と過剰電子が結合していることがわかる。II-IVについてもIと同様の傾向がみられた。実験で提案された構造とは違うものの、この傾向については実験のものと同じである。現時点では、I-IVとVが最安定構造の候補であると考えている。その他に得られた構造を含めた構造の詳細や基準振動解析の結果については当日報告する。

表1 得られた構造のエネルギーとVDE

Structure	Relative Energy (kcal/mol)	VDE(meV)
I	0.00	87.2
II	0.35	71.2
III	0.54	37.1
IV	0.74	25.8
V	1.23	399.2

[1] C. Desfrancois *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **95**, 7760 (1991).

[2] K. Yagi, Y. Okano, T. Sato, Y. Kawashima, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 9845 (2008).

[3] N. I. Hammer, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 7896 (2005).