

## 量子化学計算を用いたラジウムの水和構造探索

(お茶大・人間文化創成科学<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 立教大<sup>3</sup>)松田 彩<sup>1</sup>, 古明地 勇人<sup>2</sup>, 望月 祐志<sup>3</sup>, 森 寛敏<sup>1</sup>

## Theoretical investigation of the hydration structure of Ra(II)

using quantum chemical calculations

(Ochanomizu Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, Rikkyo Univ.<sup>3</sup>)Aya Matsuda<sup>1</sup>, Yuto Komeiji<sup>2</sup>, Yuji Motizuki<sup>3</sup>, Hiroto Mori<sup>1</sup>

## 【序論】

金属イオンの水和構造は、金属イオンの基礎的なプロパティの一つであり化学的に重要な情報である。アルカリ土類金属の最重元素であるラジウムは、その発見から100年経っているにも関わらず、実験的・理論的な研究の数は限られ、水和構造に関するデータが得られていなかった。本研究の目的は、量子化学計算手法による Ra<sup>2+</sup> の水和構造の調査である。Ra<sup>2+</sup> の水和構造を、他アルカリ土類金属イオンと比較しつつ考察したので報告する。

## 【計算方法】

以下の静的水和モデルおよび動的水和モデルにより Ra<sup>2+</sup> の水和構造を検討した。

1. 静的水和モデル

第二水和圏以降の溶媒効果を連続誘電体モデル (PCM 法) によって記述した水和クラスターモデル [Ra(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup> (n = 1-9) を構築し、HF・B3LYP・MP2 レベルの電子状態計算による構造最適化・振動数解析から、水和物の熱力学的安定性の評価を行った。初期構造は MMFF94x 力場を用いた古典分子動力学計算結果より、スナップショット構造を抽出することで作成した。他のアルカリ土類金属イオン (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>) の水和についても同様な評価を行い Ra<sup>2+</sup> 水和系と比較した。Natural Population Analysis (NPA), Natural Bond Orbital (NBO), Localized Molecular Orbital Energy Decomposition Analysis (LMO-EDA) [1] によって、アルカリ土類金属の違いによる、水-金属イオン間結合特性の差異を検討した。

2. 動的水和モデル

Ra<sup>2+</sup> を中心にした半径 9.0Å の水球モデルを構築し、FMO-MD [2] 法により、動径分布関数および角度分布関数を解析した。FMO 計算のレベルには、3 体効果までを取り扱った FMO3-HF を使い、温度 300K、時間刻み 1 fs/1 step の条件で MD 計算を実施した。定温アルゴリズムには Nosé-Hoover Chains 法を使い、1 ps に亘る平衡化を行った後、続いて 2ps のプロダクションランを実施し、その結果を統計解析に用いた。

上記計算において、アルカリ土類金属の基底関数には MCP 基底:MCPdzp-CV [3] を、H,O には 6-31G\*\* を用いた。

## 【結果・考察】

1. 静的水和モデル

HF・B3LYP・MP2 レベルの計算を行ったが、いずれの結果も似通ったデータを与えたので、ここでは HF レベルの計算結果について言及する。構造最適化計算の結

果,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  の第一水和圏に安定に存在し得る水分子数の数は, それぞれ, 6, 7, 9, 9 と見積もられた。これは, 従来報告されてきた実験値・理論値 (6.0, 6.0-7.9, 7.3-10.3, 7.8-9.3 [4]) とよく対応している。同様に  $Ra^{2+}$  の第一水和圏に幾つまで水分子が幾つまで水和できるかを検討したところ, 9 個の水分子が水和した構造まで安定構造が見出された。しかし一方で, 水和自由エネルギーは  $n = 6-9$  において  $-267.6$ ,  $-267.5$ ,  $-266.8$ ,  $-265.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  と求められ, 水和数  $n$  に対する依存性をあまり見せず, 静的モデルの計算結果のみからの  $Ra^{2+}$  の水和数決定は困難であった。

NPA の結果より, 軽アルカリ土類金属イオン ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) は, 水和数 (配位結合数) に比例した電荷減少  $2.0 \rightarrow 1.8$  を示すが, 重アルカリ土類金属イオン ( $Ba^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$ ) は, 水和数の増加に伴う電荷減少量が  $2.0 \rightarrow 1.95$  と少なかった。図 1 に LMO-EDA の結果を示す。全てのアルカリ土類金属イオンの水和物において, 金属と水分子の全相互作用のうち最も支配的な成分は静電相互作用 (ES) 項であり, 2 番目に大きな相互作用成分は電荷移動+分極相互作用項 (POL) であった。軽アルカリ土類金属イオンから重アルカリ土類金属イオンになるにつれ, POL 項の寄与が小さくなり, 水和が配位結合的  $\rightarrow$  イオン結合的に変化する様子がみてとれる。

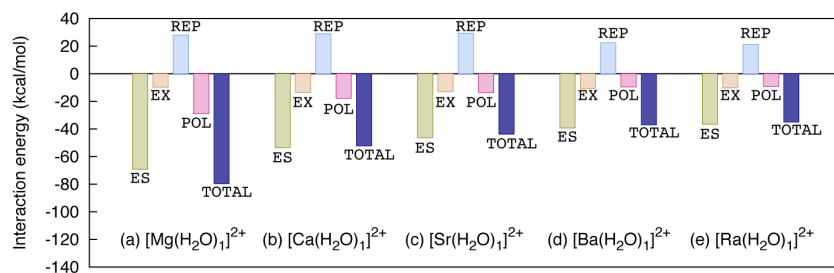


図 1 各アルカリ土類金属  $[AE(H_2O)_n]^{2+}$  (AE=Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) の LMO-EDA 結果 ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## 2. 動的水和モデル

図 2 に, 水和  $Ra^{2+}$  系の  $Ra-H_{\text{water}} \cdot Ra-O_{\text{water}}$  動径分布関数を示す。  $Ra-H_{\text{water}} \cdot Ra-O_{\text{water}}$  の第一ピークは, それぞれ  $2.85 \text{ \AA}$ ,  $3.45 \text{ \AA}$  である。また, 水和数は統計平均の結果, 約 8 と算出された。図 2 から Ra の第一水和圏の第一ピークは  $2.55 \sim 3.55 \text{ \AA}$  の約  $1.0 \text{ \AA}$  にわたってブロードであり, Ra 周りの水分子はゆるく結合し, Ra まわりを動いている様子が伺え, 静的水和モデルからの議論と矛盾しない。 $Ra^{2+}$  は, 水分子と静電相互作用的な力で結合し, ある程度自由度をもった第一水分圏を形成することがわかった。

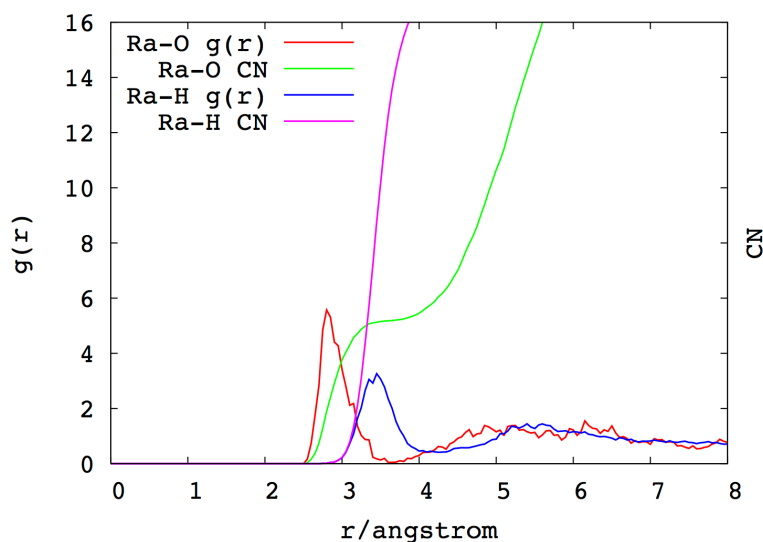


図 2 水和  $Ra^{2+}$  の動径分布関数  $g(r)$  と水和数 CN (FMO3-HF/MCPdzp-CV(Ra);6-31G\*\*(O,H))

【参考文献】 [1] P. Su, *et al.*, *J. Chem. Phys.* (2009) 131, 014102., [2] Y. Komeiji *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, (2003) 372, 342., [3] H. Anjima *et al.*, *J. Comput. Chem.* (2007) 28, 2424., [4] R. Caminiti *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* (1977) 47, 275., A. Tongraar *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* (2001) 346, 485., M. I. Bernal-Uruchurtu *et al.*, *J. Chem. Phys.* (1995) 103, 1588. [5] A. Tongraar *et al.*, *J. Phys. Chem. A* (1997) 101, 6299., C. F. Schwenk *et al.*, *Pure Appl. Chem.* (2004) 76, 37., S. Ramos *et al.*, *J. Chem. Phys.* (2003) 118, 5542., D. M. Pfund *et al.*, *J. Phys. Chem.* (1994) 98, 13102., E. Spohr *et al.*, *J. Phys. Chem.* (1988) 92, 6754, T. S. Hofer *et al.*, *J. Phys. Chem. B* (2006) 110, 20409, P. D'Angelo *et al.*, *Phys. Rev. B* (1996) 54, 12129, T. S. Hofer *et al.*, *Chem. Phys.* (2005) 312, 81