

4P117

分子動力学シミュレーションによるアルカリ金属ハライド水溶液の 1次元振動分光スペクトル解析

(京大院・理) 伊藤広伸、谷村吉隆

Vibrational Spectroscopies of Aqueous Alkali Halide Solutions in MD Simulation

(Kyoto Univ. Science) Hironobu Ito, Yoshitaka Tanimura

【序】 水溶液中におけるイオンの水和のしくみを明らかにすることは、化学や生物における様々な現象を理解するうえで欠かすことができない。振動分光スペクトル解析は、水和イオンの動力的な振舞いを調べるのに適した方法であり、実験分野、理論分野を問わず効果を発揮する。S. Meechらのグループは、様々な金属ハライド水溶液の低振動領域における等方性ラマン分光スペクトル解析を行い、濃度に依存して水と陰イオン間の水素結合モードの振動数が増加していくことを観測した[1]。この実験結果に興味を持ち、今回我々は水分子、イオン原子ともに分極ポテンシャルモデルを用いたアルカリ金属ハライド水溶液の分子動力学シミュレーションを行い、そのシミュレーション結果から1次元赤外分光及びラマン分光スペクトルを計算することにより、水とイオン間の振動モードの解析を行った。

【計算方法、結果】 本研究では、水のポテンシャルモデルに当研究室で開発された分極水モデル[2]を用いた。図1は、この分極水モデルの分子動力学シミュレーションにより計算した300 Kにおける純粋な水の1次元赤外振動分光スペクトルである。この図から分かるように、この分極水モデルは振動スペクトルにおいて低振動から高振動領域までの各振動モードを的確に捉えており、振動分光解析に適している。また、水とイオン間、イオンとイオン間の相互作用に関するポテンシャルモデルを静電ポテンシャル、分散・反発ポテンシャル、分極ポテンシャルに分けて考えた。塩化ナトリウムをはじめとした強電解質水溶液中において静電相互作用はイオン雰囲気による静電遮蔽効果を受け、クーロンの及ぼす領域が非常に狭くなる。そのため、我々は静電ポテンシャルにデバイ遮蔽効果を取り入れた湯川型ポテンシャル[3]を採用した。この静電相互作用について、水-イオン間では単極子-単極子、双極子-単極子、四重極子-単極子、単極子-誘起双極子、双極子-誘起双極子、四重極子-誘起双極子、イオン-イオン間では単極子-単極子、単極子-誘起双極子、誘起双極子-誘起双極子までの静電相互作用を考慮した。また、分散・反発ポテンシャルにはR. Vuilleumierらが第一原理計算により提案したポテンシャルモデル[4]を用いた。イオン原子の分極については、用いた分極水モデルと同様に、誘起双極子モーメントに対して分極のエネルギーが最小になるような平衡条件[5]により導出した。分極モデルを用いた分子動力学計算において、分子間距離が小さくなると、Polarization Catastropheと呼ばれる数値的発散が生じることが知られている。これを

防ぐため分子間距離が小さい領域において、静電ポテンシャルを補正する Thole 型 [6] の減衰関数を用いた。

本研究の分子動力学計算において、単極子–単極子、単極子–双極子(誘起双極子)、双極子(誘起双極子)–双極子(誘起双極子)の静電ポテンシャルは tinfoil boundary condition によるエwald法を用いて計算を行った。このエwald和には Thole 型の減衰関数による補正を行っていない通常の湯川型ポテンシャルを用いた。なぜなら、減衰関数は分子間距離が小さい領域(高々 $\sim 3 \text{ \AA}$ 程度)でしか影響を及ぼさないためである。時間刻みを 0.1 fs とし、運動方程式の数値的解法には、発展演算子の水の分子内振動に関する項に 6 次のシンプレティック差分法、その他の相互作用に関する項に 2 次のシンプレティック差分法を用いた。また、温度制御には能勢 – Hoover chain 熱浴を用いた。

実際の分子動力学計算の手順として、まず初めに共役勾配法による系全体のエネルギー最小化計算(1000 step)を行い、NVT アンサンブルによる 5 K の極低温条件下での 100 ps のシミュレーションを行った。次に実験環境の 298.15 K まで温度を上げ、 200 ps のシミュレーションにより平衡化を行った。1次元赤外分光及びラマン分光スペクトルの計算には NVE アンサンブルによる 3 ns のシミュレーション結果を用いた。分子動力学計算の解析の結果は当日発表する。

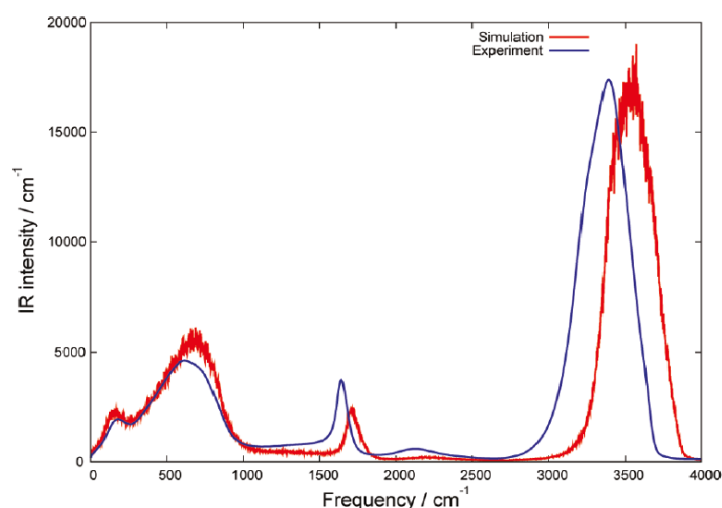


図 1: 300 K における水の赤外振動分光スペクトル

【参考文献】

- [1] I. A. Heisler, K. Mazur, S. R. Meech, *J. Phys. Chem. B* **115**, 1863 (2011).
- [2] T. Hasegawa, Y. Tanimura, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5545 (2011).
- [3] P. Debye and E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [4] R. Vuilleumier et al, *J. Chem. Phys.* **136**, 114507 (2012).
- [5] J. Applequist, J. R. Carl, K.-K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2952 (1972).
- [6] B. T. Thole, *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).