

ab initio 経路積分分子動力学法を用いた OH⁻-水二量体への
原子核の量子効果の影響

(横浜市大院・生命ナノ¹, 理研 AICS², 台湾中央研究院³) ○緒方勇大¹,
川島雪生², 高橋開人³, 立川仁典¹

Nuclear quantum effect on OH⁻-(H₂O)₂ with *ab initio*
path integral molecular dynamics

(Yokohama City Univ.¹, RIKEN AICS², Academia Sinica³) ○Yudai Ogata¹,
Yukio Kawashima², Kaito Takahashi³, Masanori Tachikawa¹

【序論】 水素結合は分子内、分子間で生じる相互作用の一つであり、あらゆる化学プロセスに影響を及ぼす。水分子は水素結合ネットワークを形成して水クラスターとなることが知られており、OH⁻や F⁻を含む水クラスターについては、今でも実験と理論の両面から盛んに研究されている[1-5]。特に、OH⁻の水二量体クラスター(OH⁻-(H₂O)₂)は二つの構造異性体が報告されているが、その存在比は明らかになっていない。一方で OH⁻と水分子間のイオン性水素結合は、通常の水素結合よりも短く、強いため、このような水素結合を理論的に解析するためには温度効果と原子核の量子効果を考慮することが必要不可欠である[4,5]。そこで本研究では、OH⁻-(H₂O)₂ に対し、温度効果と原子核の量子効果を考慮できる *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法を用いて、二つの構造異性体の存在比に着目した解析を行った。

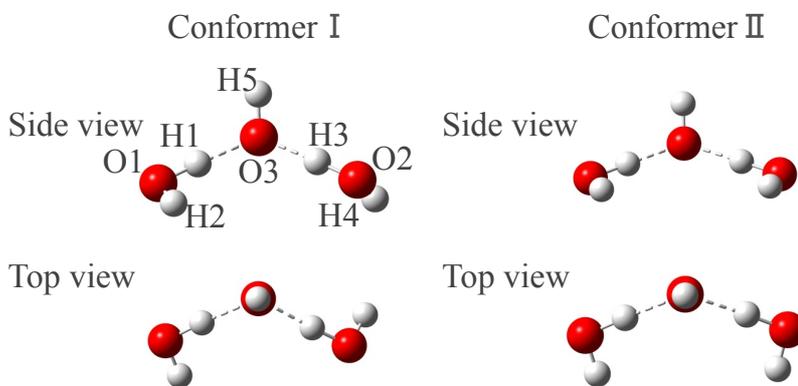


Fig. 1 Schematic illustrations of OH⁻-(H₂O)₂

【理論・計算条件】 経路積分法は N 個の量子原子核を $N \times P$ 個の古典原子核(ビーズ)として扱うことで、原子核の量子性を表現する。配置生成には温度制御法として massive Nosé-Hoover chain 法を用いた分子動力学法を採用した。PIMD 法の計算条件は温度 50 K、ビーズ数 $P = 96$ 、ステップ数 230,000 steps、ステップ幅 0.1 fs である。また、原子核の量子効果をより明確にするため、原子核を古典的に扱う従来の分子動力学(CLMD)計算も行った。計算条件は温度 50 K、ビーズ数 $P = 1$ 、ステップ数 5,800,000 steps、ステップ幅 0.1 fs である。全ての電子状態は基底関数として TZVP を用いた RI-B3LYP で評価した。

【結果・考察】 Fig. 1 に示したように OH-(H₂O)₂ には二つの構造異性体が存在する。電子状態計算から得られた平衡構造の二つの二面角 H2-O1-O3-O2 (ϕ_1)と H4-O2-O3-O1 (ϕ_2) の値、さらに構造異性体の相対エネルギーを

Table 1 Dihedral angles [degrees] of ϕ_1 and ϕ_2 , and calculated relative energy [kcal/mol] in Conformers I and II obtained by electronic structure calculation.

	Conformer I	Conformer II
ϕ_1	13.1	19.6
ϕ_2	114.5	-19.7
Relative Energy	0.00	0.28

Table 1 に示す。Table 1 から、二つの構造異性体で ϕ_1 は近い値を示すが、 ϕ_2 は大きく異なる値を示すことがわかる。すなわち、H2 原子と H4 原子が Conformer I では異なる向きを、Conformer II では同じ向きを向く。また、全エネルギーは Conformer I の方が 0.28 kcal/mol 安定である。

これらの構造異性体の存在比を評価するため、PIMD と CLMD から得られた ϕ_1 と ϕ_2 の分布を Fig. 2 (a) と (b) にそれぞれ示す。赤い実線は PIMD による量子核シミュレーション(Qm.)を、黒い破線は CLMD による古典核シミュレーション(Cl.)を、縦に伸びる青色の一点鎖線と紫色の二点鎖線はそれぞれ構造異性体(Conf. I, II)を示す。

Fig. 2 (a) から、Cl. と Qm. ともに最大ピークは平衡構造付近に位置し、150° 付近までなだらかに分布をもつ。これより、H2 原子は平衡構造から二面角が大きくなる向きにのみ大きく揺らぐことがわかる。一方で Fig. 2 (b) から、Cl. と Qm. ともにピーク位置と平衡構造の値は大きく異なり、Cl. では 20° 付近にピークをもち、Qm. では -60~150° に非局在化した分布をもつ。これより、H4 原子は Conformer I から二面角が小さくなる向きにのみ大きく揺らぎ、原子核の量子効果を考慮することで H4 原子がより非局在化することがわかる。このように、構造異性体間の構造変化に対応する二面角において、原子核の量子効果が大きな寄与をもたらすことがわかる。

二つの構造異性体の存在比や構造変化の経路、Fig. 2 に示した分布のより詳細な議論について、これらの二面角の二次元分布や H5 原子の位置との関係などを用いて当日ポスターにて発表する。

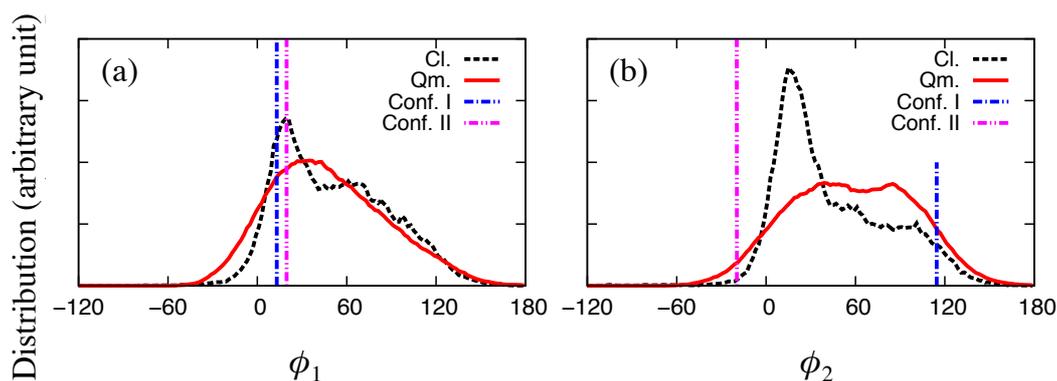


Fig. 2 One-dimensional distributions with respect to (a) ϕ_1 and (b) ϕ_2 (Unit in degrees)

- [1] W. H. Robertson, *et al.*, *Science*, **299**, 1367 (2003). [2] S. S. Xantheas. *J. Am. Chem. Soc.* **177**, 10373 (1995). [3] M. Morita, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 114 (2013). [3] M. Morita, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2797 (2012). [4] Y. Kawashima, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **24**, 5205 (2013). [5] K. Suzuki, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008).