

2P052

水和ヒドロニウムイオンの構造に関する IMiCMO 法による分子動力学的研究

(岐阜大工) ○山口純司、海老原昌弘、酒井章吾

[緒言] 水溶液中におけるヒドロニウムイオンは、イオンの周りに水分子が水素結合した水素結合クラスターを形成することが知られており、その構造やプロトン移動過程の解析は、生体内におけるイオンチャネルのプロトン取り込み過程の研究や、プロトン移動を伴う酸化還元反応の研究の基礎的な部分として重要である。近年、Johnson らのグループ、および Mikami らは、 $H^+(H_2O)_n$ ($n = 4 \sim 27$) の IR スペクトルの観測に成功した。その結果、プロトンの入った水クラスター、 $H^+(H_2O)_n$ で $n = 20$ 付近でスペクトルが急激に変化するのが観測された。この 20 という数はプロトンの入った水の “ magic number “ と呼ばれ、その数付近では、クラスター構造は 2 次元から 3 次元に変化すると彼らは予測した。しかし、それらのクラスターの正確な構造までは観測されていない。一方、理論計算では、数種の最適化された構造は求められているがクラスターの安定な構造は無数にあるため、その全てを探るのは困難である。そのため、水溶液中におけるヒドロニウムイオンの構造解析には、分子動力学シミュレーションを行うことが重要である。

本研究では、水溶液中での H_3O^+ が形成する水和クラスターの構造の規則的な変化 (系の大きさ、時間的变化) とプロトン移動時の規則性を分子動力学計算により研究した。

[計算方法] 分子動力学シミュレーションの計算には、系に含まれる全ての分子にかかる相互作用を等価に非経験的分子軌道法で取り扱える IMiCMO (Integrated Multi - Center Molecular Orbital) 法を用いた。IMiCMO 法は、HF / 6-31G** レベルの計算手法を用いた。系 $H^+(H_2O)_n$ に含まれる水分子の数は 10 から 40 までのクラスターについて分子動力学計算を行い、その構造の変化について調べた。特に、系に含まれる水分子の数が 20 個付近では、18, 19, 20, 21, 22 個の系について計算を行った。

[結果および考察]

a) プロトンの構造、移動過程について

図 1 は系 $H^+(H_2O)_{10}$ での H_3O^+ イオンから特定の H_2O 分子へのプロトンの移動過程で、特定の H_2O 分子の酸素原子から、それに向けて移動するプロトン、残りの特定の水分子中の 2 つの水素

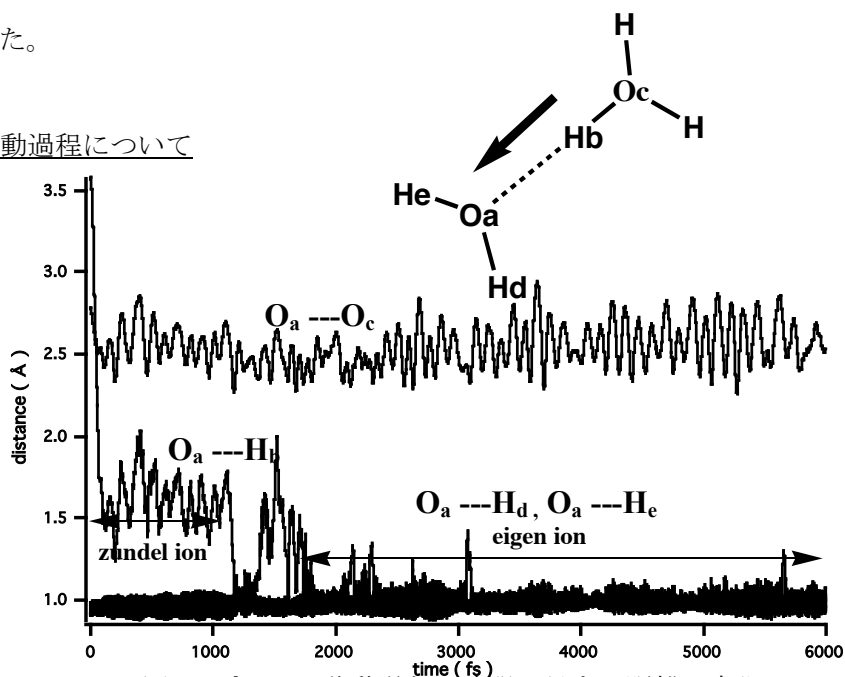


図 1 プロトン移動過程、時間に対する距離の変化

原子、そして移動元の H_3O^+ 中の酸素原子への距離を Å 単位で 6 ps までプロットしたものである。図 1 から、シミュレーション中で、プロトンが $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2$ の構造をとる、zundel model、 H_3O^+ の構造をとる、eigen model の両方が確認された。また、プロトンは、 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2$ の構造をとったとき、両端の水分子に対して、配位数の多い水分子から少ない水分子へ移動することが、トラジェクトリーの結果から確認された。

b) クラスターの構造変化について

図 2 は各系 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に対して、 H_3O^+ イオンに対する第一溶媒殻から水素結合ネットワークを通しての第五溶媒殻までの水分子の配位数を示した。

図 2 から、 H_3O^+ イオンはどの系においても 3 配位を多くとることがわかる。また、 H_3O^+ イオンはいつも樹木状に水素結合クラ

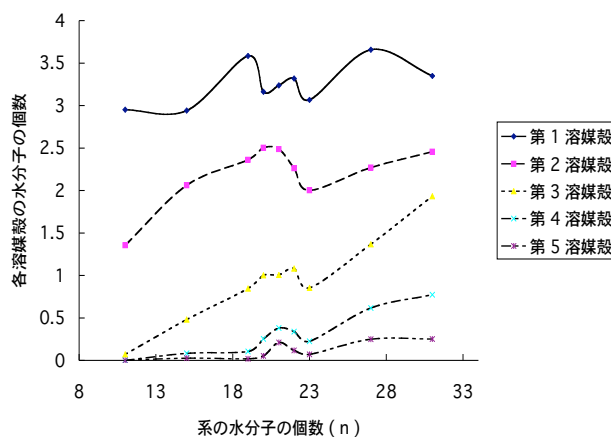


図 2 H_3O^+ イオンの形成する各溶媒殻内の水分子の個数

スタを形成しているわけではなく、水素結合クラスタの末端にいくに従って水素結合している水分子の個数は少なくなっていくことがわかる。

図 3 は H_3O^+ イオンが三角錐型構造をとることから、系 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$ に対し、その内側、三角錐面、外側の 3 個の領域内の水分子の個数を時間変化に対して調べたものである。

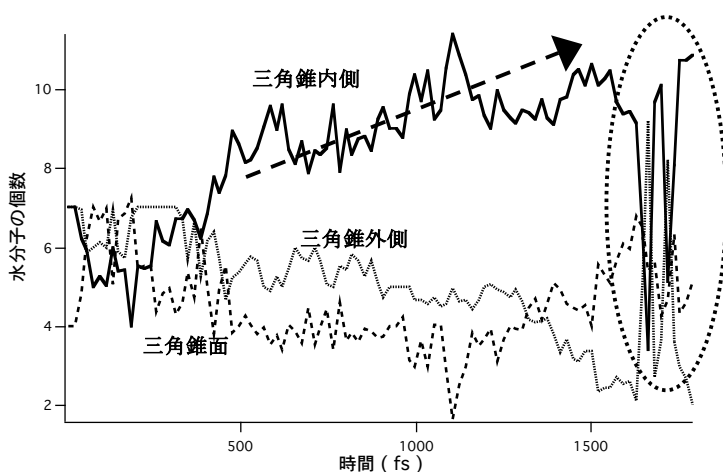


図 3 H_3O^+ イオンの周辺の水分子の方向別の個数

図 3 から、系 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{19}$ での H_3O^+ イオンは、時間の変化に従って、系の面外に出ようとしていることがわかる。また、1700 fs 付近では、inversion を起こしていると思われる動きがあることがわかる。