

2P085 Direct ab initio 分子動力学法による $(\text{H}_2\text{O})_{17}^+$ の理論的研究

古濱彩子^{1,2}, Michel Dupuis², 平尾公彦¹

¹東大院工 ²PNNL 研究所

はじめに

水溶液への放射線照射によって生じたエネルギーが引き起こす分子の反応プロセスは原子炉技術から放射性廃棄物の貯蔵・浄化そして医療技術にいたる広範囲の分野で見られるが、その理解は十分とはいえない。電離放射線によって引き起こされた水溶液中の初期過程の 1) 反応機構と動力学の本質 2) その動力学における媒体[バルクな水]の効果 3) 溶質から溶媒へのエネルギー移動 4) (振動) エネルギー移動の機構と照射エネルギーの放出に伴う周囲の局地的に温められた媒体中での水素移動反応の理論的説明を行うため本研究では水 17 量体 $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ のイオン化について direct ab initio 分子動力学 (MD) 計算を実行した。更にイオン化に従う初期反応過程の解明と反応時間の見積もりと反応中心から媒体への振動エネルギー移動の半定量的議論を行った。中央に 1 水分子を配する $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ は第一水和圏を含み四面体型の水素結合ネットワークを形成したクラスターである。

計算手法

中性クラスター $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ は最初に RHF/3-21+G*法を用いて構造最適化しエネルギー極小構造 (図 1a) を求めた。RHF/3-21+G*理論レベルを用いた場合、半定量的な議論が可能である。次に $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ の全自由度に関して準古典 direct ab initio MD 計算を時間間隔 0.2f 秒で同じ理論レベルを用いて実行した。準古典 direct ab initio MD 法では原子の初期運動速度はクラスターの各々の調和振動子のランダムな振幅と (+ 又は -) 方向ベクトルで構成され、和は系全体の調和振動の方向と大きさに一致している。400f 秒の MD 計算後、クラスターの中心の水分子の酸素原子 (図 2 の O1) の局在化軌道から電子を 1 個引き抜き、イオン化したクラスター $(\text{H}_2\text{O})_{17}^+$ の定エネルギー MD 計算を ROHF 法を用いて 100f 秒間実行した (図 1b と 1c)。イオン化した水分子 H_2O^+ とそれに配位する 2 つの酸素原子は強い相互作用をしており、この水素結合に関与する 3 つの水分子を反応中心 3 量体 (図 2) と定義し、残り 14 個の水分子を“媒体”と定義することにする。

イオン化したにたがう振動運動エネルギーの分布変化の帰属を行うため、反応中心 3 量体と“媒体”を形成する水分子の時間ステップ毎の分子内振動内部座標の G 行列[1]を定義し、運動エネルギーを計算した。更にこれらの内部振動モードに直交した残りの分子間相互作用の運動エネルギーも見積もった。なお、この運動エネルギーは対角行列で表記される。

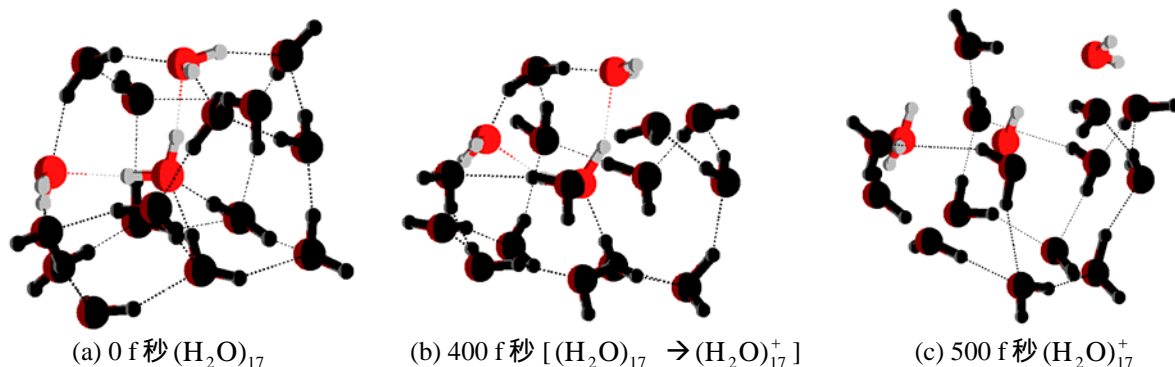


図 1 $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ と $(\text{H}_2\text{O})_{17}^+$ のスナップショット ハイライト部分：反応中心 3 量体 陰の部分“媒体”

結果と考察

図 1 に基本的な $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ イオン化メカニズムを示す。この軌跡計算では垂直励起を仮定しており、イオン化により系の全エネルギーは 224 kcal/mol (9.7 eV) 増加した。イオン化後 100f

秒以内に H_2O^+ から隣接した水分子への水素(プロトン)移動および H_3O^+ とOHの形成反応が起こった。

図3に同じ軌跡における水素移動反応に寄与する分子内及び分子間距離を300f秒から500f秒まで示す。300f秒~400f秒では水17量体は中性で閉殻の電子構造でありO1H2とO1H3のOH伸縮振動は早く、O1O4とO1O7距離の変化は緩やかである。400f秒におけるイオン化後以降、O4とO7がそれぞれカチオン化した水分子へ接近し始める。同時にO1H2結合の振動が遅くなり最終的には水素H2は隣接した水分子の酸素O4と結合を形成し水酸化物イオンを形成する。もう片方の水素H3はO1との間の伸縮振動周期は一時的に遅くなるが解離せずOHラジカルを形成する。 H_2O^+ の水素移動反応後、水酸化物イオンと反応中心3量体内の第3の水分子はOHラジカルからの解離を始める。

図1に示した軌跡の場合、最初のO1への水素の衝突(第一水素移動反応)には約35f秒かかり、 $(\text{H}_2\text{O})_6$ 等の環状水クラスターイオン化での水素の衝突モデル(10-20f秒[2])よりも時間がかかる。衝突時間の相違は振動運動エネルギーの時間変化を用いて説明できる(図4)。イオン化(400f秒)によって系の全運動エネルギーは上昇し(図4a)、最初の20fsではこの上昇にしたがって反応中心3量体と14個の水分子の間の分子間振動モードのエネルギーも増加する(図4c)。分子間振動の運動エネルギーは分子間の低振動数のモードの活性化に寄与し、局地的に温められた媒体としてクラスター全体の構造の緩和に寄与する。 H_2O^+ の水素移動が活性化されるのは、媒体のエネルギーが減少し反応3量体の分子内振動エネルギー(図4b)が増加を始めた後の~430f秒である。

まとめ

Direct ab initio MD計算によって水溶液をモデルである水クラスターの初期反応過程と運動エネルギー分布を明らかにし、反応性高い中心の3つの水分子の特徴付けを行うことができた。

参考文献

- [1] Wilson E. B. Jr. et al; *Molecular Vibrations* Dover 1980.
 [2] Tachikawa, H.; *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 7853-7862.

謝辞

A.F. is grateful for a Research Fellowship of the Japan Society for the Promotion of Science for Young Scientists. M.D. was supported in part by the Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy (DOE). This research was performed in part using the Molecular Science Computing Facility in the William R. Wiley Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) at the Pacific Northwest National Laboratory (PNNL). The EMSL is funded by DOE's Office of Biological and Environmental Research. PNNL is operated by Battelle for DOE

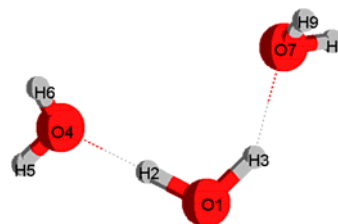


図2 反応中心3量体

$\text{H}_2\text{-O1-H3}$ が H_2O^+ になり、残りの水分子 H5-O4-H6 と H8-O7-H9 は中心の H_2O^+ と相互作用する。

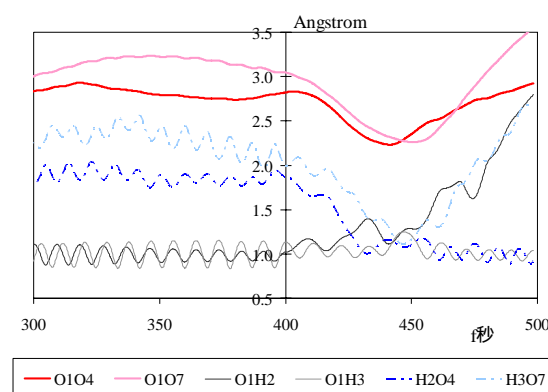


図3 反応中心3量体のO-OとO-H距離

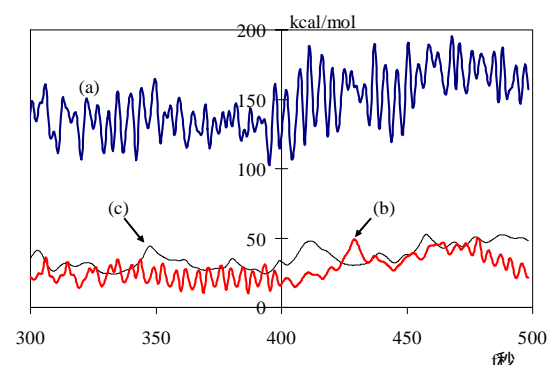


図4 運動エネルギーの時間変化

- (a) $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ の全運動エネルギー
 (b) 反応中心3量体の全振動運動エネルギー
 (c) 反応中心3量体と14個の水分子の間の分子間振動運動エネルギー