

水溶液中の余剰電子の水和に関する量子化学的研究

(阪大院基礎工) ○田辺幸輔、高橋英明、古川信一、中野雅由

【緒言】 溶媒和電子の物性は、電子移動を伴う凝縮系の化学反応を理解する上で重要である。溶媒和電子は、その近傍の水分子のみならずより遠方に存在する水分子とも強く相互作用するので、溶媒和電子の研究にはハイブリッド型の第一原理分子動力学法(QM/MM 法)を用いることが有効である。また、溶媒和電子は、特定の水分子によって補足されるのではなく、数個の水分子のつくる双極子によって安定化されるので、余剰電子の空間的広がりやその揺らぎをあらわに考慮することが重要である。本研究では、名取と渡辺により提唱された四面体モデル[3]にもとづく溶媒和電子を取り扱う。名取-渡辺のモデルでは、4つの水分子が O-H 結合を中心の余剰電子に向けて四面体構造の溶媒和殻を形成する。本研究では、実空間基底を用いた密度汎関数理論に基づく QM/MM 法とエネルギー表示の理論[1]を組み合わせた新規な方法(QM/MM-ER 法)[2]により、四面体モデルの溶媒和電子の水和の自由エネルギーを計算し、溶媒和電子の物性と水和の構造について考察する。

【理論】 エネルギー表示の理論では、溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を溶質周りの溶媒の空間的な分布関数ではなく、溶質-溶媒間の二体間の相互作用エネルギーの分布関数で記述する。QM 分子には多体的な効果が含まれるので、QM/MM 法とエネルギー表示の理論をカップルさせるには、QM-MM 間の相互作用を二体的な寄与と多体的な寄与に分解する必要がある。我々は、 $\Delta\mu$ を平均の電子密度 $\bar{n}(\mathbf{r})$ を持つ溶質が溶媒に溶けるときの溶媒和自由エネルギー $\Delta\bar{\mu}$ 、溶媒によって電子状態が歪むことによるエネルギー \bar{E} 、及び電子密度が平均的な分布 $\bar{n}(\mathbf{r})$ の周りに揺らぐことによる寄与 $\delta\mu$ に分解した。

$$\Delta\mu = \Delta\bar{\mu} + \bar{E} + \delta\mu \quad (1)$$

ここで $\Delta\bar{\mu}$ は相互作用が2体的である溶質の溶媒和自由エネルギーであり、近似なしに

$$-\beta\Delta\bar{\mu} = \int d\epsilon \left[\rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon) + \beta\omega(\epsilon)\rho(\epsilon) - \beta \left(\int_0^1 d\lambda \omega(\epsilon;\lambda) \right) (\rho(\epsilon) - \rho_0(\epsilon)) \right] \quad (2)$$

と書ける。式(2)において $\rho(\epsilon)$ 、 $\rho_0(\epsilon)$ はそれぞれ溶液系及び純溶媒系においてとったエネルギー分布関数である。また β は温度とボルツマン定数の積の逆数であり、 λ は溶媒への溶質の挿入によって $\rho_0(\epsilon)$ が $\rho(\epsilon)$ に変化するよう導入された溶質-溶媒相互作用エネルギーの結合パラメーターである($\lambda=0$:純溶媒系、 $\lambda=1$:溶液系)。 $\omega(\epsilon;\lambda)$ は溶質-溶媒エネルギー分布関数の間接部分であり、 $\omega(\epsilon;\lambda)$ についての積分にはHNC近似及びPY近似を用いた。

溶媒和電子の空間分布は周囲の溶媒水分子の運動によって大きく揺らぐと考えられるので、電子密度の揺らぎによる寄与 $\delta\mu$ を考慮する必要がある。 $\delta\mu$ の計算では、時間的に揺らぐ電子密度 n をもつ溶質と平均の電子密度 \bar{n} をもつ溶質の溶質溶媒間相互作用エネルギーの差 $\zeta = v(n, \mathbf{x}) - v(\bar{n}, \mathbf{x})$ をエネルギー座標とした分布関数を用いることにより多体的な効果を取り込む。

【計算方法】 余剰電子の水和に伴う自由エネルギー変化 ΔG は、溶液中で溶媒水分子が空孔を形成する際の自由エネルギー変化 ΔG_{cavity} と、空孔内に余剰電子が捕縛される際の自由エネルギー変化 ΔG_{attach} に分解できる。

$$\Delta G = \Delta G_{\text{cavity}} + \Delta G_{\text{attach}} \quad (3)$$

式(3)において、溶液中で水4分子が形成した空孔内に電子が捕縛される際の自由エネルギー ΔG_{cavity}

は、気相中の水 4 分子のクラスターの自由エネルギー $G_{\text{gas}}(4\text{H}_2\text{O})$ と水分子単体の自由エネルギー $G_{\text{gas}}(\text{H}_2\text{O})$ を用いて式(4)で表される。ただし、 $\Delta\mu(4\text{H}_2\text{O})$ および $\Delta\mu(\text{H}_2\text{O})$ は、それぞれクラスターと水分子の溶媒和自由エネルギーである。

$$\Delta G_{\text{cavity}} = G_{\text{gas}}[(\text{H}_2\text{O})_4] - 4G_{\text{gas}}[\text{H}_2\text{O}] + \Delta\mu[(\text{H}_2\text{O})_4] - 4\Delta\mu[\text{H}_2\text{O}] \quad (4)$$

同様に、溶液中の空孔に自由電子が取り込まれる際の自由エネルギー ΔG_{attach} は、気相におけるイオン化された水のクラスターの自由エネルギー $G_{\text{gas}}[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4]$ とその溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4]$ を用いて式(5)で表される。

$$\Delta G_{\text{attach}} = G_{\text{gas}}[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4] - G_{\text{gas}}[(\text{H}_2\text{O})_4] + \Delta\mu[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4] - \Delta\mu[(\text{H}_2\text{O})_4] \quad (5)$$

式(4)および式(5)より、余剰電子の溶媒和自由エネルギー ΔG は、以下の式(6)で計算できる。

$$\Delta G = G_{\text{gas}}[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4] - 4G_{\text{gas}}[\text{H}_2\text{O}] + \Delta\mu[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4] - 4\Delta\mu[\text{H}_2\text{O}] \quad (6)$$

溶媒和自由エネルギーの計算は、前述の QM/MM-ER 法により行う。

本研究では、名取, 渡辺のモデルに基づく水 4 分子による溶媒和電子の構造を、密度汎関数理論 (UB3LYP/AUG-cc-pVDZ レベル) によって最適化し、式(6)の気相における自由エネルギーを計算した。これらの計算には Gaussian03 パッケージを使用し、水 4 分子を頂点とする正四面体の中心に余剰電子のための diffuse な基底関数を配置した。

気相中の計算で得られた構造を用いて、QM/MM-ER 法により溶媒和電子の溶媒和自由エネルギー ΔG を計算した。QM/MM 計算では、余剰電子と空孔を形成する水 4 分子を QM 系として取り扱い、それを取りまくバルクの水分子を MM 系として計算を行った。QM 系の 1 電子波動関数は実空間グリッドを用いる Kohn-Sham の密度汎関数法によって計算した。MM 系の水分子は 495 個の TIP4P モデルで記述し、密度と温度はそれぞれ $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、300K とし、Lennard-Jones ポテンシャルのパラメーターには AMBER96 を用いた。

【結果】 気相における構造最適化により得られた構造と、波動関数を図 1 に示す。図に示す通り、溶媒和電子は 4 つの OH 基が形成するダイポールモーメントによって補足されており、Mulliken の電荷分布は空孔の中心で -0.6 であり、各水分子上で -0.1 となっている。この構造をもとに計算した気相における水 4 分子とのエネルギー差 $E_{\text{gas}}[\text{e}^-(\text{H}_2\text{O})_4] - 4E_{\text{gas}}[(\text{H}_2\text{O})]$ は $-14.4\text{kcal}/\text{mol}$ である。

なお、QM/MM-ER 法による溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ の計算は、現在計算中である。詳細は当日発表する。

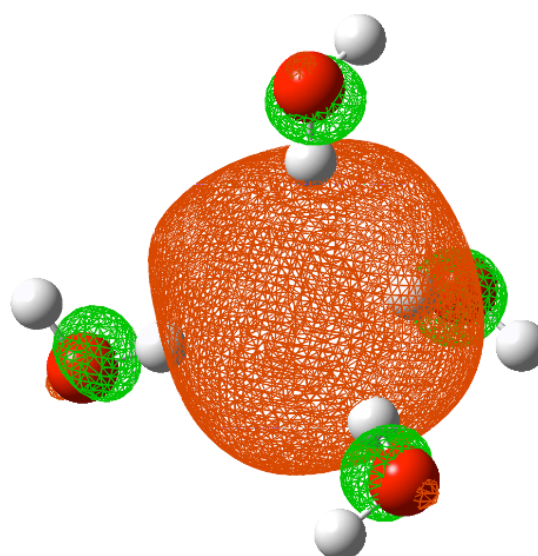


図 1 溶媒和電子の波動関数の等値面 (赤:0.03, 緑:-0.03)

- 【参考文献】** [1] N. Matubayasi, M. Nakahara *J. Chem. Phys.*, **119**, 9686 (2003)
 [2] H. Takahashi, N. Matubayasi *J. Chem. Phys.*, **121**, 3989 (2004)
 [3] M. Natori, T. Watanabe *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1573 (1966)