

Na 原子の溶媒和ダイナミクスの理論研究

(首都大院・理工) ○近藤紗登美、橋本健朗

【序】アルカリ金属原子に H_2O や NH_3 などの極性分子が溶媒和したクラスターは、溶媒和電子生成過程を分子レベルで理解するための研究モデルとして、実験理論の両面から盛んに研究されてきた。過去の理論計算によりこれらのクラスターの構造と電子状態の関係は明らかとなった。しかし、金属原子の自発的イオン化や電子の局在化が起こる時間スケールや、電子移動を補助あるいは阻害する分子運動は何か等、ダイナミクスに関する知見はほとんど得られていない。そこで本研究では、負イオンでは Na-H 結合が強いが中性状態では Na-O 結合が強いため、負イオン光電子脱離により水分子の再配向が起こると予測される $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの内、まず自由度数の少ない $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ に対し詳細なダイナミクスの情報を得ることを目的として、これらの負イオンゼロ点振動状態からの光電子脱離後のダイナミクスのシミュレーション研究を行った。

【方法】MD 計算には ab initio direct MD 法を用いた。分子の構造最適化及び、MD 計算中のポテンシャルエネルギーとその勾配の計算には MP2/6-311++G(d,p) レベルを用い、原子核の運動方程式は時間ステップ 0.25fs で速度ベルレ法により解いた。負イオンゼロ点振動状態の軌跡から $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ では 107 点、 $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ では 200 点を初期条件として抽出し、それに続く中性状態での軌跡を $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ それぞれに対し 5ps, 2ps だけ計算した。

【 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ の結果】図 1 に示した最安定構造より、 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ は負イオンと中性状態で Na に対する水分子の配向が逆になっていることが分かる。MD 計算の結果、107 本の内 8 割以上の軌跡で Na-H₂O 分子間距離 (R) が伸びるよりも速く水分子が内部回転することが分かった。図 2 に代表的な R の時間変化と、同じ軌跡に沿って計算したイオン化ポテンシャル (IP) を示す。電子脱離直後に IP が周期約 200fs で振動しているが、これは水分子の内部回転による配向の周期的な変化を反映している。また水の数回の内部回転後、 $t = 1.3\text{ps}$ で R が 2.2 Å まで縮まり、 $t = 4.0\text{ps}$ 付近まで R は 2.2-3.8 Å の間で振動している。この間の構造は中性状態の最安定構造に近く、水分子の配向は常に Na-O 型となっており、また IP もこの間は極端に小さくなるのが図 2 の IP 変化から分かる。

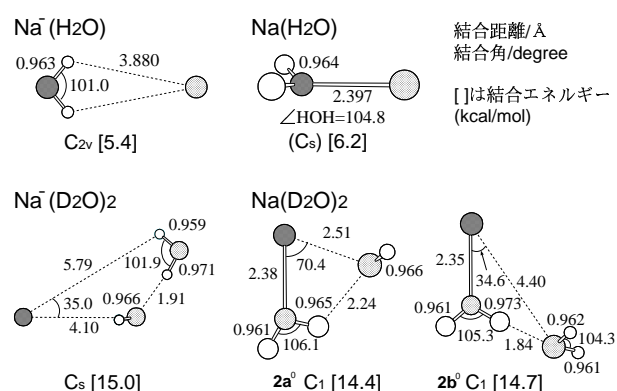


図 1: 安定構造

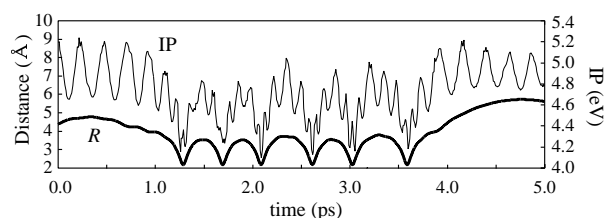
図 2: $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ の分子間距離 R と IP の変化

図3は光電子脱離後の $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ の状態をプローブするのに 4.3-5.3eV のイオン化を用いた場合に得られる全カチオン量を、pump-probe 遅延時間に対しプロットしたものである。全カチオン量はイオン化エネルギー (IE) < 4.94eV では $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{IE} \geq 4.94\text{eV}$ では Na^+ と $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})$ の総量に対応する。 $\text{IE} = 4.7\text{--}4.9\text{eV}$ での全カチオン量変化には遅延時間 120fs と 200fs にそれぞれピークとディップが見られる。ピークは電子脱離後 107本の軌跡において一斉に水の配向が Na-H 型から Na-O 型になったことにより生じており、一方ディップは Na-O 型になったいくつかの水分子が更に回転して再び Na-H 配向になったことに由来している。つまり、これらの全カチオン量変化は、アンサンブル中での Na-O 型あるいは Na-H 型配向の $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ の割合の時間変化を表している。

【 $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ の結果】 図1に示すように、 $\text{Na}^-(\text{D}_2\text{O})_2$ の最安定構造は水二量体が水素結合受容体側の水の D を Na に向けて結合した構造になっている。一方 $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ では二つの Na-O 結合を持つ $2a^0$ 構造と、Na-O 結合と水分子間の水素結合を持つ $2b^0$ 構造の二つの異性体が約 0.3kcal/mol という僅かなエネルギー差で存在している。

MD 計算の結果、200 本の内 5 割以上の軌跡で $\text{Na}^+(\text{D}_2\text{O})_2$ への直接解離が起こった。これは、 $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ では $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ の場合に見られた電子脱離直後の水分子の内部回転が、もう一つの水分子との水素結合により妨げられ、Na-D 間反発力が長時間働いた結果と考察される。一方、約 37% の軌跡で Na への D_2O の溶媒和が起こった。図4に溶媒和が起こったある軌跡での分子間距離、水素結合距離及び IP の時間変化を示す。この軌跡では $t = 0.95\text{ps}$ で元々 Na から近い距離にいた D_2O が Na に結合しており、その後もう片方の D_2O は解離し、最終的には $\text{NaOD}_2 + \text{D}_2\text{O}$ へのフラグメンテーションが起きた。これと同様な溶媒和が起きた軌跡は皆、 $t = 0\text{fs}$ で水素結合受容体だった Na に近い方の D_2O が、途中でもう一方の D_2O との間で水素結合を組み変えて水素結合供与体となり、その後 Na 原子に結合する、という過程を経ることが分かった。またこのような一つの D_2O の溶媒和は多く見られたが、二つの Na-O 結合を持つ構造 (図1の $2a^0$) に至る軌跡は少なかった。その理由は $2a^0$ 構造と $2b^0$ 構造の間にポテンシャル障壁が存在するからだと考えられる。

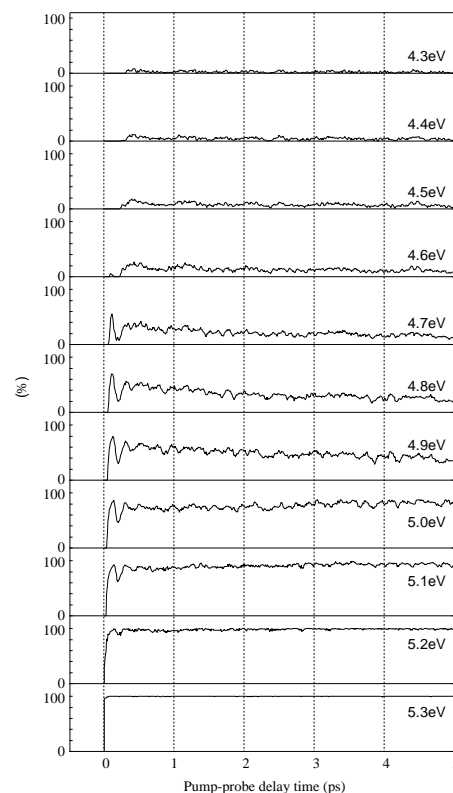


図3: pump-probe 遅延時間に対する全カチオン量変化

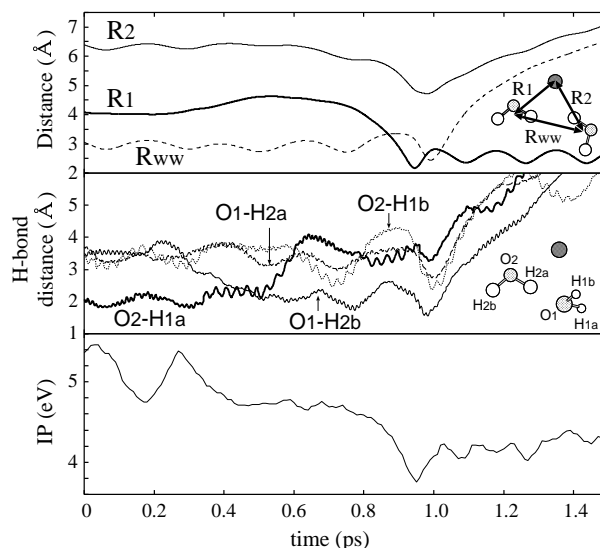


図4: $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$ の分子間距離と水素結合距離、IP の変化