

多状態経験的原子価結合モデルに基づく プロトンを付加した低温の水クラスターの分子動力学計算

奈良女大院・人間文化

○柏木悠里, 衣川健一

Molecular dynamics calculations of low-temperature protonated water clusters in the multistate empirical valence bond model

○Yuri Kashiwagi and Kenichi Kinugawa

*Division of Chemistry, Graduate School of Humanities and Sciences,
Nara Women's University, Japan.*

【Abstract】 The path integral centroid and the classical molecular dynamics (MD) simulations using the multistate empirical valence bond model were performed for protonated water clusters at 10-300 K. The quantum power spectra obtained from the centroid velocity autocorrelation function of the shared hydrogen atom in the dimer at 10 K exhibit a redshift from the result at 300 K. This is attributed to the fact that the effective centroid potential becomes softer owing to quantization. The quantum power spectra of the center of excess charge at 300 K show the low-frequency modes below 500 cm^{-1} and the high-frequency mode at 3500 cm^{-1} in addition to the modes observed for the shared hydrogen atom. However, the 3500 cm^{-1} mode vanishes at 10 K in the quantum regime. This is because the hydrogen atoms located at the edge of the cluster can extend their Feynman necklaces rather freely at such low temperature.

【序】 水分子間の水素結合を通じたプロトン移動はその水素結合の強さや酸素原子間距離などに依存するが、一方で核の量子効果によりプロトンが非局在化し、移動の有効エネルギー障壁が下がる[1]. プロトンの水和構造モデルとして、 H_3O^+ イオンが3個の水分子と水素結合する Eigen カチオンや、プロトンが2個の水分子間で等しく共有される Zundel カチオンが提案されているが、赤外吸収スペクトルは大変異なっていることが知られている[1]. 本研究では、プロトンを付加した水クラスター($\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ ($n=2-6$) における、プロトンの空間分布や振動スペクトルに対する核の量子化の影響を調べるために、古典および経路積分セントロイド分子動力学 (CMD) 計算を行った。

【方法】 $n=2-6$ の各クラスターのカノニカルアンサンブルに対して、Schmitt-Voth の多状態経験的原子価結合 (MS-EVB) モデル[2]を用いて古典 MD 計算および CMD 計算[3]を行った. 温度は 10-300 K の範囲で設定した.

【結果・考察】 本稿では $n=2$ クラスターの結果のみを述べる. MS-EVB モデルで各 VB 状態の電荷中心が H_3O^+ イオンの酸素原子上にあるものとして、過剰電荷中心 $\mathbf{R}_{\text{cec}} = \sum c_i^2 \mathbf{R}_{O_i}$ を定義した[4]. ここで c_i^2 は各 VB 状態の係数, \mathbf{R}_{O_i} が酸素原子の位置ベクトルである. ここで反応座標 q を, ①共有水素原子, または②過剰電荷中

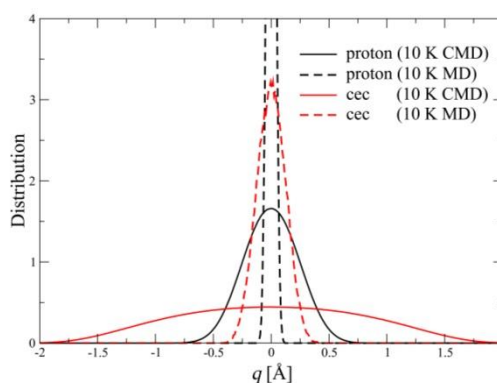


Fig. 1. Reaction coordinate distributions for the shared hydrogen atom (proton) and the center of excess charge (cec) at 10 K.

心から2個の酸素原子までのそれぞれの距離の差と定義する. Fig. 1に10 Kでの2種類の反応座標 q の分布を示す. 古典極限より CMD 結果の方が分布は広がり, 原子の量子分散が示されている. 各計算結果に共通して, 共有水素原子より過剰電荷中心の分布の方が広がることわかる.

Fig. 2(a) は共有水素原子の速度自己相関関数のパワースペクトルである. 古典極限で300 Kでは約500-2000 cm^{-1} に振動モードが存在しているが, 低温10 Kでは古典的熱ゆらぎの減少を反映して約550 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1750 cm^{-1} の鋭いピークに変わった. CMDでは300 Kで古典極限とプロファイルがほぼ一致したが, 温度低下に伴いピーク位置が約1700 cm^{-1} から1300 cm^{-1} に低振動シフトした. これは, 原子の量子分散により Feynman-Hibbs の有効ポテンシャル曲面の曲率がゆるくなったせいであると考えられる.

同様に Fig. 2(b) に過剰電荷中心のスペクトルを示す. 約1250-1800 cm^{-1} の範囲では, 共有水素原子のスペクトルで見られた上記と同じ傾向が MD, CMD の両方に対して観察される. しかし, 共有水素原子のスペクトルとは異なり, 500 cm^{-1} 以下の低振動モードがすべての場合に現れている. すなわち, 過剰電荷中心の方がより遅い振動モードを含んでいる. 一方, 300 KではMD, CMDともに約3500 cm^{-1} のピークが現れているが, 本来この振動数は OH 伸縮振動に由来する. 過剰電荷中心 R_{ecc} の定義に酸素原子の座標 R_{O_i} が含まれるため, このモードが出現したと考えられる. 古典極限では10 Kでもこのピーク振動数は変わらないが, 驚くべきことに CMD では300 Kで現れた3500 cm^{-1} のモードは10 Kでは消失した. このことは別途解析した, 非共有水素-酸素原子間距離の速度自己相関関数のパワースペクトルからも確認できた. 温度低下によるこのような著しい変化は Fig. 2(a) の共有水素原子には見られなかった.

【結論】 過剰電荷中心は10 Kで核が量子化された場合, 共有水素原子よりもかなり非局在化して分布している. 300 Kでのその振動スペクトルには, 共有水素原子と異なる500 cm^{-1} 以下の低振動数や高振動数のモード (3500 cm^{-1}) が現れた. 高振動数のモードは10 Kで量子化された場合には消失した. このモードに関与している非共有水素原子はクラスターの末端に存在するため, 共有水素原子より空間的な束縛を受けにくい. そのため低温で核が量子化された場合, 非共有水素原子の Feynman ネットレス (虚時間経路) の分布がより空間的に広がりやすいことがこのモード消失の原因であると考えられる.

【参考文献】

- [1] D. Marx, *ChemPhysChem* **7**, 1848 (2006).
- [2] U. W. Schmitt and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **111**, 9361 (1999).
- [3] K. Kinugawa, P. B. Moore, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **106**, 1154 (1997).
- [4] M. Cuma, U. W. Schmitt, and G. A. Voth, *Chem. Phys.* **258**, 187 (2000).

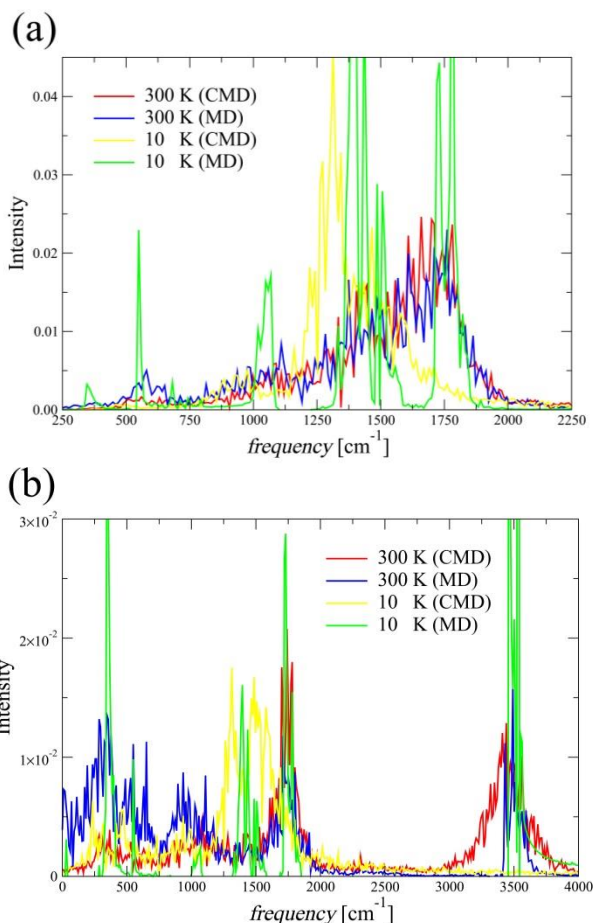


Fig. 2. Power spectra of the velocity autocorrelation function. (a) the shared hydrogen atom; (b) the center of excess charge.