



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水クラスターのイオン化ダイナミクス : ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法によるアプローチ
Author(s)	田地川, 浩人; Tachikawa, Hiroto; 高田, 知哉 他
Description	1章 コンピュータシミュレーションが拓く水系物質研究のフロンティア
Citation	低温科学, 64, 31-40
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/8311
Type	departmental bulletin paper
File Information	TEION031-40.pdf





水クラスターのイオン化ダイナミクス

～ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法によるアプローチ～

田地川浩人 北海道大学, 高田 知哉 旭川工業高等専門学校

水のイオン化および水和電子生成過程は、放射線化学、溶液化学および生物化学等、水を含む系における反応初期過程として極めて重要である。しかしながら、その複雑さのため、初期反応メカニズムに関してほとんどわかっていないのが現状である。本稿では、水クラスターの動的過程に関する最近の研究、および、筆者らによるダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法により水クラスターのイオン化ダイナミクスに関する理論的研究を紹介する。

1. 序論

水や氷に電子線あるいは光照射すると、その後引き続いて起こる過程として、さまざまな反応過程が存在する¹⁻⁵⁾。イオン化ポテンシャルより低いエネルギー領域の光照射の場合、水分子は励起状態から水素原子の脱離を起こし、その水素原子が、水素結合のネットワークを逐次的に破壊することによって、氷結晶構造の乱れを引き起こす。また、イオン化ポテンシャルよりも高いエネルギー領域の光を照射すると、水分子のイオン化後、さまざまな反応過程を経由し、エネルギー緩和する。

水の光イオン化で生じた水分子イオン (H_2O^+) は、近接する水分子 (H_2O) にプロトン移動を起し、その後、多段階の反応を経てエネルギー緩和することにより反応が終了すると考えられている。一方、水分子のイオン化で生じた電子は、水分子に捕捉され、いわゆる水和電子が生成する。しかしながら、それらの初期反応過程は、非常に高速であるため、反応ダイナミクスについての情報は極めて限られている。特に、反応に要する時間スケール、反応中間体の構造、電子状態および寿命についての情報は皆無である。これは、バルクの氷 (水) の光照射では、励起状態、イオン化および電子付加反応が系

内で同時に起こり、反応過程が極めて複雑であり、単一の反応過程を追うことが困難であるためである。

近年、水の少数分子クラスターからのアプローチが行われるようになってきた。これは、いわゆるボトムアップによるアプローチに相当し、少数分子クラスターおよびナノサイズクラスターから、バルクの情報を得ようとする試みである。水分子クラスターのイオン化に関しては、単分子からナノサイズまでいくつかの研究がなされており、主にイオン化後の生成物についての情報が得られている^{6,7)}。本稿では、主に筆者らが行っているダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法による理論的研究をもとに、水クラスターのイオン化ダイナミクスのメカニズムについての最新の研究を紹介する⁸⁻¹²⁾。

2. ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法

化学反応ダイナミクスを明らかにするためには、ポテンシャル面を求め、その上での反応の代表点 (玉) の運動の時間発展を記述すればよい。従来の反応ダイナミクスを取り扱う代表的な方法であるトラジェクトリー法¹³⁾では、まず反応のポテンシャルエネルギー面をあらかじめ計算し、その面を解析関数にフィッティングする。その後、得られた解析関数を用いて、トラジェクトリー計算を行うのが一般的な方法である。解析関数へのフィッティング操作があるため、通常3次元 (3原子系) までが用いられ、4原子系以上の多次元系での取り扱いが非常に困難となる。そのため、多次元系を3次元に還元した方法が通常とられている。「水のクラスターのイオン化」を従来のトラジェクトリー法で取り扱うのは、多次元であるため不可能となる (たとえば、水分子3量体でさえ、21次元)。そこで筆者のグループでは、ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法を開発し、反応ダイナミクス計算を行っている。

ダイレクト・アブイニシオ・トラジェクトリー法¹⁴⁻¹⁹⁾

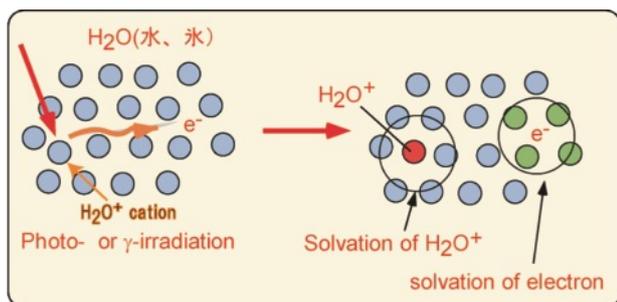


図1 水や氷への光(電子線あるいはガンマ線)照射後の反応過程の概念図。照射により水分子のイオン化が起こる。その後、イオン化した H_2O^+ の反応、および放出した電子の溶媒和が起こる。

は、反応のポテンシャル面をあらかじめ求めずに、反応の進行の各時間毎に ab-initio 計算しながら、玉を転がしてゆく計算方法である。あらかじめポテンシャル面を計算して用意する必要がないこと、およびフィッティング操作がないことにより、全自由度を考慮した厳密なトラジェクトリー計算が可能となる。ここで、水クラスターのイオン化に伴うダイナミクス計算を例に取り、その手順を説明しよう。図2に水クラスターのモデルポテンシャルカーブを示す。まず、イオン化前のクラスターの構造を ab-initio molecular dynamics (MD) 計算により決定する(図2, 下のカーブ)。中性水クラスターの最適化構造からスタートし、1-2 ps の時間、温度一定の条件で MD 計算を行う。クラスターの平均温度 (T) は、

$$T = \frac{1}{3kN} \left\langle \sum_i m_i v_i^2 \right\rangle \quad (1)$$

により定義される。ここで、 v_i および m_i は、クラスターを構成する原子の速度および質量であり、構成するすべての原子数 (N) について考慮する。シミュレーションの時間とともに温度を一定に保つため、熱浴緩和時間 (bath relaxation time) を導入し、平均温度として指定した温度になるようにする。水クラスターを構成する分子どうしは水素結合で構成されているため、クラスターは大きく揺らぎ、イオン化の Franck-Condon (FC) 領域は広い。

次に温度一定の条件での MD 計算の結果よりイオン化前の初期構造を数十点から数百点サンプリングし、垂

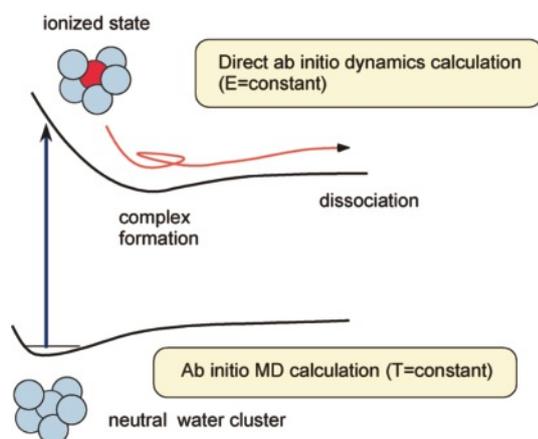


図2 水クラスターのイオン化ダイナミクスを計算する方法(ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法)の概念図。中性の水クラスター(H_2O) $_n$ の構造は、温度一定の ab-initio MD 法で計算する。垂直イオン化後の水クラスターイオン(H_2O) $_n^+$ は、エネルギー一定の条件下における Direct ab-initio dynamics 法で計算する。垂直の矢印は、イオン化によるポテンシャル面の遷移を示す。

直イオン化後のダイナミクスを反応系のトータルエネルギー一定の条件下でダイレクト・トラジェクトリー計算を行う。イオン化に伴い、ポテンシャルカーブは上に移る(図2)。このとき、全原子についてのエネルギーおよびエネルギー勾配を各時間で計算し、ハミルトン運動方程式

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial P_i} \\ \frac{\partial P_i}{\partial t} &= -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} \end{aligned} \quad (2)$$

を数値的に解くことにより、原子核の時間発展を求める。反応チャンネル(錯合体または解離等)、生成物の内部状態、相対速度、および生成物へ至るまでのメカニズムを解明する。

3. 水ダイマーのイオン化ダイナミクス

3.1 構造と電子状態

最も簡単なクラスターである水分子2量体(水ダイマー)およびその構成分子の水単分子のイオン化過程を考えてみよう。水分子1個の場合、イオン化エネルギー $I_p = 12.60$ eV でイオン化が起き²⁰⁾、 H_2O^+ と電子になる。水単分子の光イオン化効率曲線は、エネルギー12.60 eV で急激に立ち上がるスペクトルを示す。この鋭い立ち上がりは、狭い Franck-Condon 領域から単一のエネルギー状態(単一のエネルギーレベル)へのイオン化を示唆する。水分子の分子軌道の概念図を図3に示す。最高被占軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO)は、分子面(C_s 面)から酸素原子の2p軌道が立った軌道(n_x)からなり、電子は12.61 eVの結合エネルギーを持つ(10a''軌道)。次に低い軌道は、水分子平面に乗った sp^2 混成軌道からなる軌道(n_σ)であり、15.57 eVの結合エネルギーを持つ。水分子間の結合を知る上で、これら2つの軌道どうしの相互作用が重要となる。水の単分子の最低エネルギーイオン化状態は、水の非結合電子対(n_x 軌道)から電子が抜ける(2B_1 状態)ため、 H_2O 分子の構造変化のみ生じ、プロトンの脱離等の化学反応は起きない。イオン化に伴う大きな構造変化は、H-O-H角が104.5度から110.0度へ変化である(O-H結合距離は、イオン化後0.03Å程度伸びる)。そのため、イオン化ダイナミクスとしては、単純にH-O-H bending modeの励起が起こることになる。

これに対し、2量体(ダイマー)のイオン化過程は、きわめて複雑である²¹⁻²⁸⁾。水ダイマーは、よく知られて

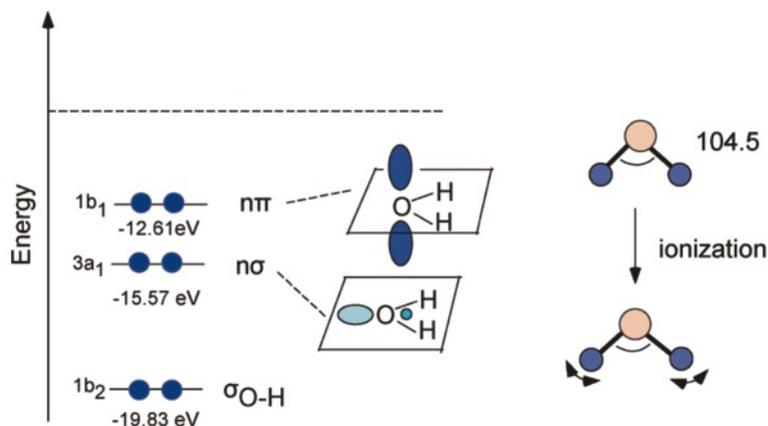


図3 水分子の分子軌道の概念図と軌道エネルギー (eV). 最高被占軌道 (HOMO) は、面外に突き出した酸素の 2p 軌道 (n_π 軌道) からなる。HOMO-1 軌道は、面内の軌道 (n_σ) からなる。(右図) 水分子のイオン後の構造変化。H-O-H 変角振動が励起する。

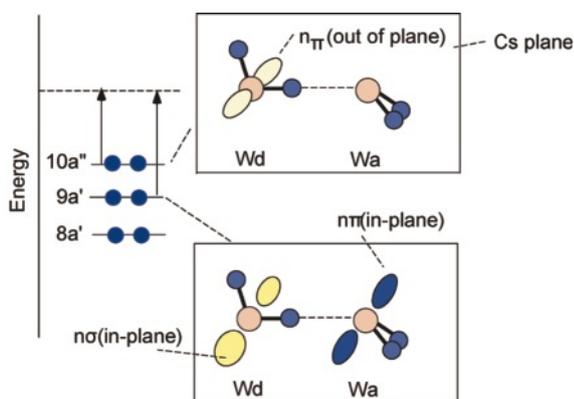


図4 水ダイマーの最高被占軌道 (HOMO) 付近の分子軌道の概念図。HOMO は、水ダイマーの $10a''$ 軌道であり、水分子 Wd の n_π 軌道からなる。HOMO-1 は、水ダイマー-Wd (n_σ)-Wa (n_π) の軌道からなる面内の軌道からなる。水ダイマーのイオン化では、これら 2 つの軌道が関与する。

いるように Linear form 構造を取っている。この構造では、二つの水分子の環境が異なる。一つは、プロトンを配向している水分子 (Wd: proton donor), もう一つは、プロトンを受け取っている水分子 (Wa: proton acceptor) の 2 種類の水分子から構成される。もし、二つの水分子の置かれている環境が同じであるとすると、イオン化状態は 2 重縮退するが、水ダイマーは構造的な非対称性のため、イオン化状態として二つの低いエネルギー状態が存在することになる。また、 H_2O のイオン化状態として、 n_σ 軌道から電子が抜ける H_2O^+ (2A_1 状態) も近接するため、電子状態から見た水ダイマーのイオン化状態は複雑になる。

水ダイマーの構造および分子軌道の概念図を図 4 に示す。Wd と Wa の二つの n_π 軌道および n_σ 軌道が存在する。そのため、イオン化状態では、Wa から電子が抜けた面に垂直な電子状態 (${}^2A'$ 状態), および面内の軌道から

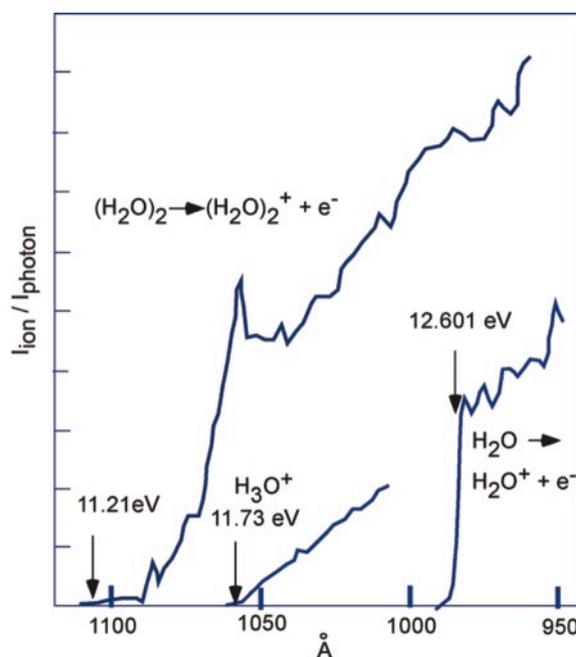


図5 水モノマーおよびダイマーの光イオン化効率曲線。

電子が抜けた ${}^2A'$ 状態の 2 つのエネルギー状態が存在ことになる。そのため、水ダイマーをイオン化した場合、接近した 2 つのイオン化状態からの反応が予測される。水ダイマーのイオン化状態では、 ${}^2A''$ 状態が基底状態で、 ${}^2A'$ は第一励起状態に相当し、約 0.5-1.0 eV 程度高いエネルギーを持つと予測されている。

3.2 水ダイマーのイオン化ダイナミクス

水モノマーおよびダイマーの光イオン化効率曲線を図 5 に示す。モノマーは、12.60 eV でイオン化し、生成物 H_2O^+ の急激な立ち上がりを示す。これは、 H_2O が光イオン化によりダイレクトに生成した H_2O^+ である。これに対し水ダイマーの光イオン化曲線は、大きく異なって

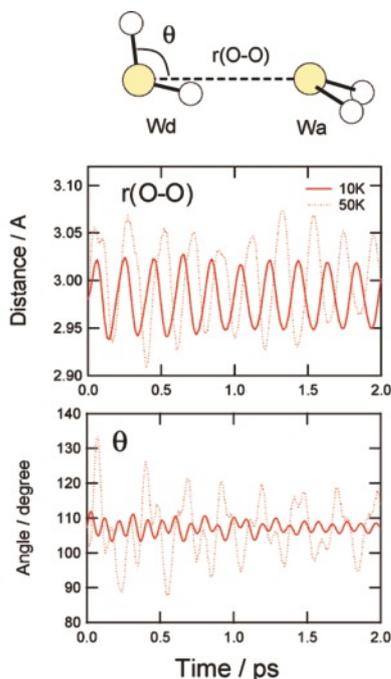


図6 水ダイマーの ab-initio MD 計算結果 (10 および 50 K). (上) 水分子間距離 $r(\text{O-O})$ の時間発展, (下) 配向角の時間発展. 計算レベルは, ab-initio HF/6-311G (d, p) レベル.

いる. ダイマーの場合, 鋭い立ち上がりを示さず, 段階的なカーブとなっている. エネルギー = 11.21 eV 付近から, $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 水ダイマーカチオンの生成が見え始めるが, その強度は弱い. その後, 11.40 eV 付近から徐々に立ち上がり, イオン量が増加する. エネルギー = 11.73 eV 付近で一度減少し, 再度, 増加が始まる. この 11.73 eV の減少点から, 第二のイオン, H_3O^+ イオンの生成が始まる. その後, $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ および H_3O^+ イオンは, 単調に増加する. このイオン化効率曲線の解釈として, 様々な解釈がなされているが, 明快な説明がなされていない. 筆者らは, 水ダイマーのイオン化メカニズムを明らかにするために, ダイレクト・アブイニシオ・トラジェクトリー法により研究を行った. その結果を以下に示す.

3.3 中性水ダイマーの構造

まず, イオン化前の水ダイマーの構造を求めるため, 10 K および 50 K の温度で, Ab-initio molecular dynamics (MD) 計算を行った. その結果を図6に示す. 10 および 50 K では, 水ダイマーの分子間距離 (酸素-酸素間距離, $r(\text{O-O})$) は, それぞれ 2.95-3.02 Å (10 K), および 2.90-3.08 Å (50 K) の振動を示す. また, 配向角 (θ) は, 50 K で 88-133 度の振動を示し, イオン化に対して広い Franck-Condon (FC) 領域を持つことがわかる. イオン化は, この FC のすべての領域から起こるので, FC 領域から数十点, 構造および運動量ベクトルをサン

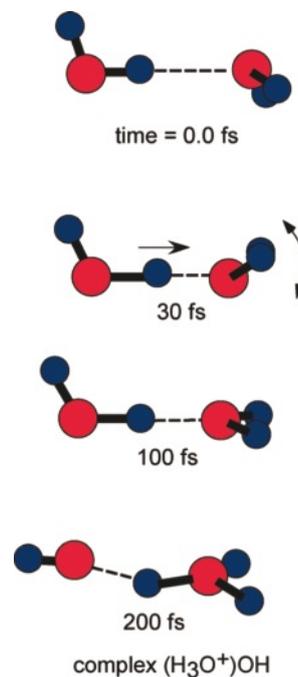
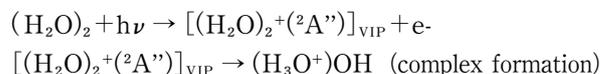


図7 ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法で求めた水ダイマーのイオン化ダイナミクス. $^2\text{A}''$ 状態へのイオン化後の構造のスナップショット. イオン化後, Wd のプロトンが水素結合鎖に沿って移動し, $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{OH}$ 錯合体が生成する.

プリングしてイオン化後のダイナミクスを追尾した.

3.4 $^2\text{A}''$ 状態からのイオン化ダイナミクス

水ダイマーのイオン化状態には, 接近した2つの電子状態が存在する. ひとつは, 基底状態である $^2\text{A}''$ であり, もう一つは第一励起状態に相当する $^2\text{A}'$ 状態である. 図7に, 中性の水ダイマーから水ダイマーの低いイオン化状態へ励起した水ダイマーカチオンのダイナミクスを示す. イオン化直後(時間ゼロ)では, $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ は, 中性状態の構造 (リニアフォーム) を取っている. イオン化後, 水分子 (Wd) にカチオンホールが局在化し, その後, H_2O^+ (Wd) から H_2O (Wa) へ向かってプロトン移動が起きる. 30 fs で, プロトンが水分子 (Wa) に衝突し, 系のエネルギーはミニマムになる. その後, 一度, OH ラジカルが離れるが, 120 fs で完全にプロトン移動が起き, H_3O^+ と OH からなるイオン-ラジカル錯合体 $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{OH}$ が生成する. 0.30 ps には, 反応が終了する. したがって, 低いイオン化状態 (カチオンの基底状態: $^2\text{A}''$) へのイオン化ダイナミクスは以下の式で表せる.



ここで, $[(\text{H}_2\text{O})_2^+(\text{A}'')]_{\text{VIP}}$ は, 垂直イオン化状態を示す. まず, ダイマーのイオン化が光のエネルギー ($h\nu =$

$I_p = 12.60 \text{ eV}$ で起こる。すぐさまプロトン移動が起き、 H_3O^+ とOHからなるイオン-ラジカル錯合体($\text{H}_3\text{O}^+\text{OH}$)が生成する。生成チャンネルは、錯合体生成チャンネルのみ得られる。

3.5 $^2\text{A}'$ 状態からのイオン化ダイナミクス

水ダイマーの高いイオン化状態へ励起した水ダイマーカチオンのダイナミクスの一例を示す。この状態へのイオン化では、イオン化後2つの反応チャンネルが生成する。1つは、OHが脱離するチャンネル、もう一つは、 $^2\text{A}''$ 状態へのイオン化と同様に錯合体を生成するチャンネルである。 $^2\text{A}'$ 状態へのイオン化後の構造のスナップショットを図8に示す。時間ゼロでは、中性状態の構造(リニアフォーム)を取っている。イオン化後、水分子(Wd)にカチオンホールが局在化し、その後、すばやくプロトン移動が起きる。30 fsで、プロトンが水分子(Wa)に衝突し、60 fsで、プロトンが完全にWaに移動し、 H_3O^+ となる。その後、OHラジカルが回転しながら脱離し、最終生成物として、OHラジカルと H_3O^+ に解離する。これが、OH解離チャンネルである。低いイオン化状態(カチオンの基底状態: $^2\text{A}''$)へのイオン化ダイナミクスでは、

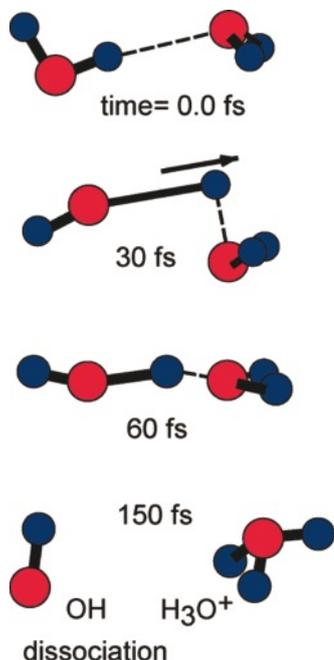
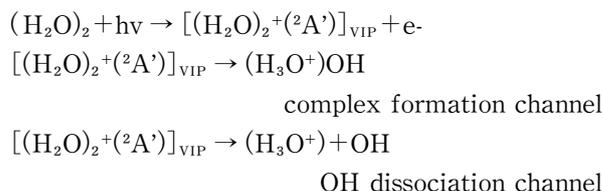


図8 $^2\text{A}'$ 状態へのイオン化後の構造のスナップショットの一例。左右の水分子は、それぞれ、WdおよびWaである。イオン化後、Wdのプロトンが水素結合鎖に沿って移動し、(H_3O^+)OH錯合体が一次的に生成する。その後、解離して H_3O^+ とOHラジカルに解離する(OH解離チャンネル)。他に、錯合体が生成するチャンネル(錯合体チャンネル)が得られている。



H_3O^+ とOHからなる錯合体($\text{H}_3\text{O}^+\text{OH}$)が生成するチャンネル(錯合体生成チャンネル)と、OHが解離するチャンネル(OH解離チャンネル)の2つのチャンネルが競合する。

3.6 水ダイマーのイオン化のメカニズム

水ダイマーのイオン化のダイナミクスは、次のようにまとめられる。水ダイマーの低エネルギー領域でのイオン化では、2つのエネルギー状態からのイオン化ダイナミクスが進行する。イオン化の概念図を図9に示す。下のカーブは、中性の水ダイマー生成のポテンシャルエネルギーカーブを示し、2個の水分子が接近することにより、水ダイマーが生成する。このときのエネルギーのくぼみは、水素結合のエネルギーに相当する。中性の水ダイマーの低いイオン化エネルギー(11.21 eV)では、($\text{H}_2\text{O})_2^+(^2\text{A}''$)の状態へ遷移する。この遷移点は水の解離リミット($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$)よりもエネルギー的に上であるが(+5.0 kcal/mol程度)、イオン化後の過剰エネルギーが錯合体の内部エネルギーへ移動するため解離できず、長寿命の錯合体($\text{H}_3\text{O}^+\text{OH}$)として観測される。水ダイマーの高いイオン化エネルギー(11.73 eV)では、($\text{H}_2\text{O})_2^+(^2\text{A}')$ の状態へ遷移する。この遷移点は、解離リミットより20 kcal/mol程度エネルギー的に上にある。ダイレクト・ダイナミクス計算によると、この状態からは2つの反応チャンネルが競合する。一つは、錯合体($\text{H}_3\text{O}^+\text{OH}$)($^2\text{A}'$)として長寿命錯合体として生き残る経路、もう一つは、その錯合体が解離し、 H_3O^+ とOHラジ

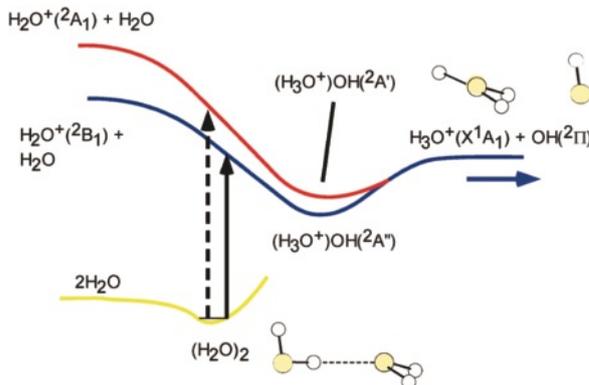


図9 水ダイマーのイオン化ダイナミクスのモデル図。矢印は、2つのタイプのイオン化($^2\text{A}''$ および $^2\text{A}'$ 状態)を表す。

カルに解離する経路である。前者は、 $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{OH}(^2\text{A}')$ としてイオンが観測され、後者は、 H_3O^+ がイオンとして観測される。

このダイレクト・アブイニシオ・トラジェクトリー計算結果は、水ダイマーの光イオン化効率曲線に関する実験データのナゾに明快な結論を与える。すなわち、11.73 eV からの H_3O^+ 生成の立ち上がりは、 $(\text{H}_2\text{O})_2(^2\text{A}'')$ が過剰エネルギーを得て H_3O^+ へ解離するのではなく、11.73 eV の励起エネルギーにより、エネルギー的に $^2\text{A}'$ 状態へ到達し、そのポテンシャル面からの H_3O^+ 脱離チャンネルが開くためと結論できる。

4. 水3量体のイオン化ダイナミクス

水ダイマーの場合、プロトンドナーとしての水分子 (Wd) とプロトンアクセプターとしての水分子 (Wa) という明確な区別があるため、2つの電子状態によるダイナミクスに明確な違いが表れた。水3量体の最安定化構造は、図10に示したように、全ての水分子は、プロトンドナーであり、かつアクセプターでもある。つまり、全ての水分子は構造、および電子状態的に、ほぼ等しい環境にある（厳密には、3つの水分子は僅かに異なる環境にある）。

水3量体のイオン化ダイナミクスのスナップショットを図11に示す。イオン化後、マルで囲んだ水分子 H_2O (I) がイオン化し、ホールが局在化する。その後、すぐにプロトンが水素結合に沿って隣の水分子 H_2O (II) へダイレクトに移動し、25 fs 後にオキソニウムイオン H_3O^+ が生成する。このプロトン移動により、水分子間

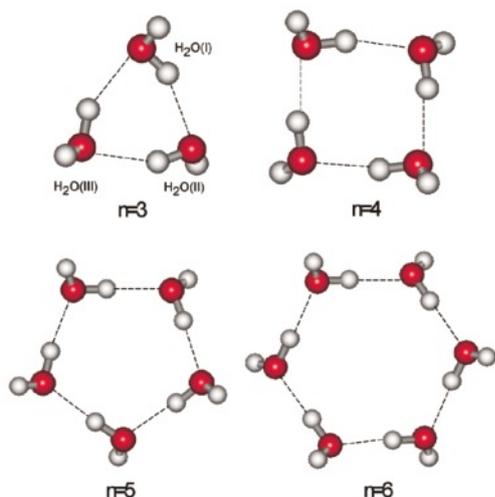
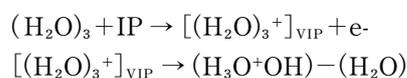


図10 水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3-6$) の最適化構造 (B3LYP/6-311G(d, p) レベル)。

H_2O (I)– H_2O (III) に生成していた水素結合が消滅し、3 角形の形が徐々に直線状に開いていく。プロトンを脱離することにより生成した OH ラジカルは、 H_3O^+ とイオン–ラジカル錯合体を作るが、生成エネルギーが OH– H_3O^+ 間の伸縮モードに流れ込むため、大振幅で振動する。しかしながら、この振動モードに流れ込んだエネルギーは、脱離エネルギーよりも小さいため、最終的には、イオン–ラジカル錯合体として残る。第三の水分子 H_2O (III) は、この錯合体を溶媒和するように配向する。このトラジェクトリーの生成物として、錯合体を与えるチャンネルが、イオン化のダイナミクスとして得られる。反応をまとめると以下の式として表せる。



垂直イオン化 (イオン化エネルギー = I_p) で生成した水3量体カチオンは、30 fs 秒程度の時間内にプロトン移動を起し、水和されたイオン–ラジカル錯合体を生成する。3量体のイオン化では、長寿命イオン–ラジカル錯合体生成チャンネルに加えて、OH が脱離するチャンネルも得られるが、マイナーなチャンネルである。

5. 水4量体のイオン化ダイナミクス

水4量体のイオン化に伴う反応のスナップショットを図12に示す。時間ゼロでイオン化が起き、ホールが水分子 H_2O (I) に局在化する。 H_2O (I) に正電荷が局在化する

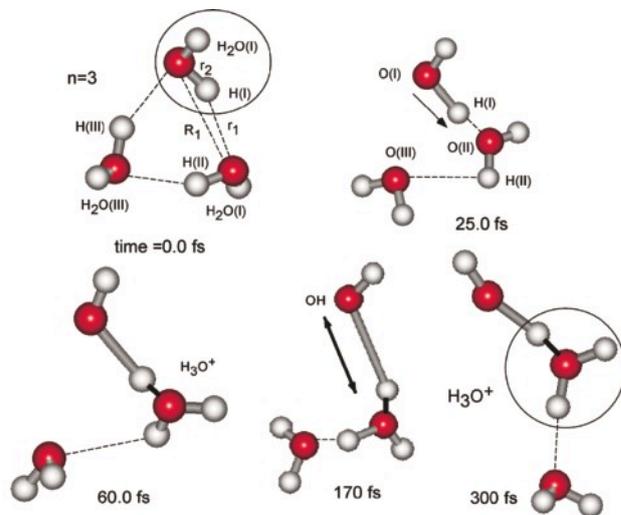
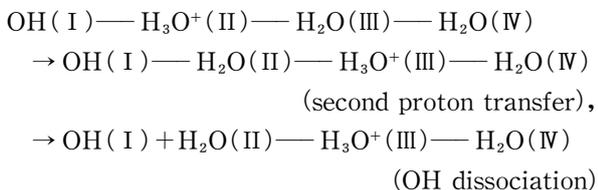
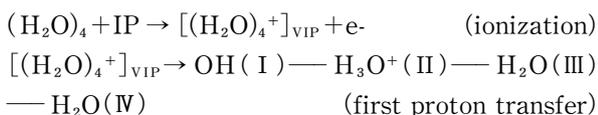


図11 水3量体のイオン化ダイナミクスのスナップショットの一例。イオン化後、30 fs 程度の時間内に、 H_2O (I) から H_2O (II) へプロトン移動が起きる。最終的 (300 fs 後) に、錯合体 $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{OH}$ が生成する (錯合体生成チャンネル)。

るため、プロトンを配向していた $\text{H}_2\text{O}(\text{IV})$ が、電荷反発のため反対方向へ回転し、中性 4 量体で存在した $\text{H}_2\text{O}(\text{I})-\text{H}_2\text{O}(\text{IV})$ 分子間の水素結合は消滅する。イオン化 15 fs 後に、 $\text{H}_2\text{O}^+(\text{I})$ からプロトンが移動し、 $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ へ衝突し、 H_3O^+ と OH とのイオン-ラジカル錯合体を生成する。 H_3O^+ と OH ラジカルには、エネルギー的なアフィニティを持つため、この段階では、 $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{OH}$ イオン-ラジカル錯合体として長寿命として存在し、 OH 脱離は起きない (time = 60–180 fs)。このイオン-ラジカル錯合体の長い寿命の間に、第 2 のプロトン移動が $\text{H}_3\text{O}^+(\text{II})$ から $\text{H}_2\text{O}(\text{III})$ へ起きる (time = 200–250 fs)。このプロトン移動により、 H_3O^+ と OH の間に水分子が 1 つ存在し、 OH と H_3O^+ 間のアフィニティが消滅する。その後、急速に OH がクラスターから脱離する。最終的に、 OH の脱離のチャンネル生じる。水 4 量体のイオン化ダイナミクスをまとめると、以下のようなスキームで表せる。



まず、水 4 量体 $(\text{H}_2\text{O})_4$ が垂直イオン化する。その直後、

第一のプロトン移動が起き、 $\text{OH}-\text{H}_3\text{O}^+$ のイオン-ラジカル錯合体が生成する。このイオン-ラジカル錯合体の寿命中に第二のプロトン移動が起き、その直後、 OH ラジカルが脱離する。水 5 量体および 6 量体について同様な計算を行ったところ、4 量体とほぼ同じ結果が得られた。

6. 中間体の寿命と反応チャンネル

イオン-ラジカル錯合体の寿命が、 OH 生成の脱離速度を支配していることを明らかにした。では、クラスターサイズが変わると、錯合体の寿命はどのように変化するのであるか？ また、反応チャンネルは、クラスターサイズにどのように依存するのであるか？ 図 13 に、クラスターサイズ $n = 4-6$ の水クラスターのイオン化で生じた OH ラジカルの位置の時間変化を示す。イオン化直後の OH の距離(位置)は、隣接する水分子から 2.83 \AA である。水 4 量体の場合 ($n = 4$)、イオン化後一度 OH ラジカルは、隣接する水分子に接近し、45 fs で 2.35 \AA で衝突する。その後、 OH は離れるが解離せず、再び 200 fs 秒に衝突する。この衝突直後、 OH ラジカルは系から脱離する。さらに大きいクラスター ($n = 5$ および 6) では、一回の衝突後、すぐさま OH ラジカルが脱離する。これは、 $n = 5$ および 6 では、第一のプロトン移動のあと、引き続き第 2 のプロトン移動が起きるためである。このことは、少数クラスターの場合、イオン化後 50–100 fs の極めて短い時間内に OH ラジカルの放出が観測されることを示唆している。

反応チャンネルのクラスターサイズ依存性を表 6.1 に

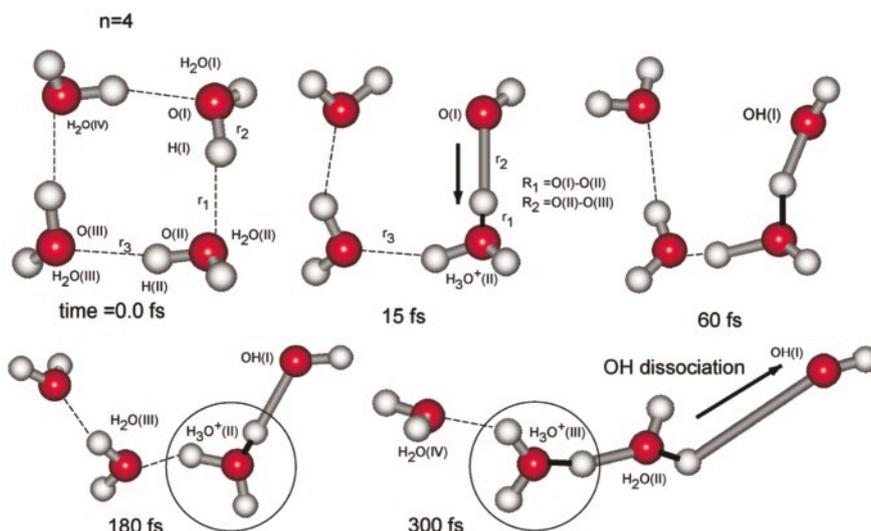


図 12 水 4 量体のイオン化ダイナミクスのスナップショットの一例。イオン化後、 $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ から $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ へプロトン移動が起きる (第 1 段プロトン移動)。その後、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{II})$ から $\text{H}_2\text{O}(\text{III})$ へのプロトン移動が起き (第 2 段プロトン移動)、その直後、 OH が解離する (OH 解離チャンネル)。

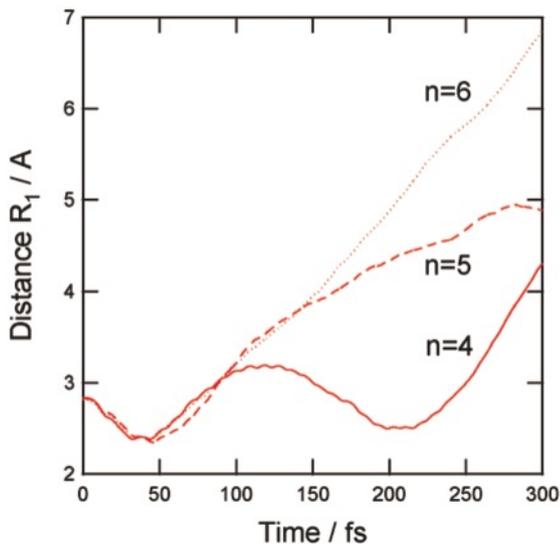


図 13 クラスタと OH ラジカルの距離の時間発展. クラスタイオンの寿命と関連を持つ.

表 6.1 ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法で計算した水クラスター (H_2O)_n (n=2-6) のイオン化後の反応チャンネルのクラスターサイズ依存性.

n	HF/6-31G(d)	HF/6-311G(d, p)
2 ($^2\text{A}''$)	complex	complex
3	dissociation	complex
4	dissociation	dissociation
5	dissociation	dissociation
6	dissociation	dissociation

示す. 水ダイマーのイオン化の場合 ($^2\text{A}''$ 状態への遷移), 生成物は, イオン-ラジカル錯合体である. 水 4 量体以上のイオン化の場合, 生成物は, OH が解離したチャンネル (dissociation channel) のみが開いてくる. このチャンネルの分岐点は, 3 量体であり, 2 つのチャンネルが競合しておきる.

7. イオン化ダイナミクスのモデル

以上の結果から, 得られたイオン化のダイナミクスについての反応モデルは, 次のようになる. 図 14 に, その概念図を示す. 水のネットワークに光が当たると, 水分子のイオン化が, 1 fs で起こる. その後, イオン化した水分子イオン (H_2O^+) は, プロトンを放出し, 水素結合ネットワークに沿って隣の水分子にプロトンを受け渡す. このプロトン移動により, OH ラジカルと H_3O^+ が錯合体 (イオン-ラジカル錯合体) が生成する. この第一のプロトン移動過程は, 10-20 fs 程度の極めて早いタイム

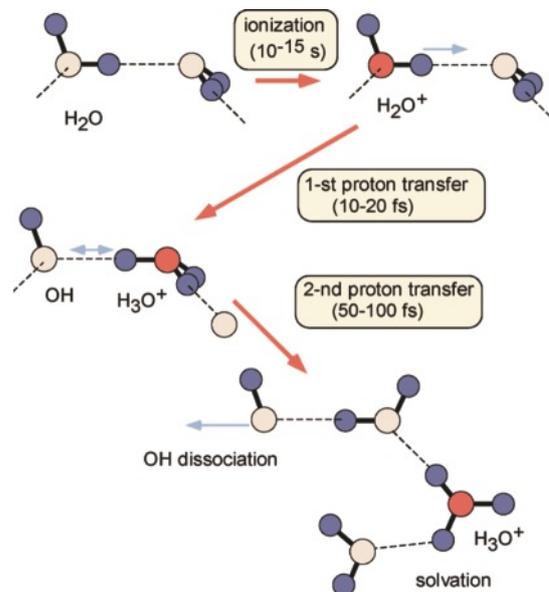


図 14 水クラスターのイオン化のモデル

スケールで進行する. その後, 50-100 fs 秒後に第二のプロトン移動が起き, OH ラジカルと H_3O^+ の間のアフィニティが消滅する. その瞬間, OH ラジカルが放出され, イオン化過程が終了する. これが, 水クラスターのイオン化初期過程である.

8. おわりに

水や水の光照射効果のメカニズムの解明は, その複雑さ故, 極めて難問の一つである. 本稿では, ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法による, クラスタからのイオン化ダイナミクスの研究例をいくつか紹介した. この方法は, 現在, 水クラスターのイオン化状態を含む多次元ダイナミクスを量子化学的に取り扱う唯一の方法である. そのため, 今しばらくは, 水クラスターのダイナミクスの解明に, この方法によるアプローチが続くであろう. また, ダイレクト・アブイニシオ・ダイナミクス法は, 拡張性が良いため, 分子²⁹⁻³²⁾, 水素結合系³³⁾, およびクラスター³⁴⁻³⁶⁾等の広範囲の動的現象の解明に適用が可能である. また, 基底状態に限らず, 励起状態^{37,38)} およびポテンシャルが交差する系でのホッピングもアブイニシオ計算のレベルを選ぶことにより可能である. さらに, 半経験的分子軌道法や汎関数密度法をもちいることにより, 高分子のダイナミクス³⁹⁾, カーボンナノチューブ中のイオンの移動⁴⁰⁻⁴⁴⁾, および酵素反応やロドプシンの光異性化等の生体内反応⁴⁵⁻⁴⁷⁾にも拡張できるであろう. この方法の弱点として, 計算に非常に時間がかかること, および量子効果の大きい系に対し

ては不向きであることがあげられる。しかしながら、計算速度の向上および多自由度系の量子理論の発展により、更なる展開が期待される。

参考文献

- 1) A. Yabushita, Y. Hashikawa, A. Ikeda, A. M. Kawasaki, H. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) p.5467.
- 2) M. Kawasaki, A. Sugita, C. Ramos, Y. Matsumi, H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) p.8119.
- 3) A. Kouchi, T. Kuroda, *Nature*, **344** (1990) p.134.
- 4) J. Bednarek, A. Plonka, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Radiat. Phys. Chem.* **53** (1998) p.635.
- 5) F. Gobet, S. Eden, B. Coupier, J. Tabet, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, M. Carre, S. Ouasskit, T.D. Mark, P. Scheier, *Phys. Rev. A* **70** (2004) Art. No. 062716.
- 6) N.I. Hammer, J-W. Shin, J.M. Headrick, E.G. Diken, J.R. Roscioli, G.H. Weddle, M.A. Johnson, *Science* **306** (2004) p.675.
- 7) D.H. Paik, I-R. Lee, D-S. Yang, J.S. Baskin, A.H. Zewail, *Science* **306** (2004) p.672.
- 8) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) p.6915.
- 9) H. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **370** (2003) p.188.
- 10) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) p.7853.
- 11) H. Tachikawa, *Chem. Phys.* **244** (1999) p.263.
- 12) H. Tachikawa, and T. Takada, (to be published)
- 13) For a review article: H. Tachikawa, *Trend in Phys. Chem.* **6** (1997) p.279.
- 14) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) p.6873.
- 15) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) p.839.
- 16) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) p.4702.
- 17) H. Tachikawa, M. Igarashi, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999) p.1.
- 18) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) p.497.
- 19) H. Tachikawa, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) p.1260.
- 20) K.B. Snow, K.B., T.F. Thomas, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **96** (1990) p.49.
- 21) C.Y. Ng, *Advan. Chem. Phys.* **52** (1983) p.63.
- 22) S. Tomoda, K. Kimura, *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*. ed. C. -Y. Ng, World Scientific, Chap. 3, 1991, p.101.
- 23) S. Tomoda, Y. Achiba, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **87** (1982) p.197.
- 24) S. Tomoda, K. Kimura, *Chem. Phys.* **82** (1983) p.215.
- 25) H. Shiromaru, H. Suzuki, H. Sato, S. Nagaoka, K. Kimura, *J. Phys. Chem.* **93**, (1989) p.1832.
- 26) H. Shiromaru, Y. Achiba, K. Kimura, Y.T. Lee, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) p.17.
- 27) H. Shiromaru, H. Shinohara, N. Washida, H-S. Yoo, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **141** (1987) p.7.
- 28) H. Shinohara, N. Nishi, N. Washida, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) p.5561.
- 29) H. Tachikawa, T. Iyama, T. Fukuzumi, *A & A*, **397** (2003) p.1.
- 30) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) p.2675.
- 31) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) p.4925.
- 32) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) p.4327.
- 33) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) p.6018.
- 34) H. Tachikawa, S. Abe, *Inorg. Chem.* **42** (2003) p.2188.
- 35) H. Tachikawa, M. Igarashi and T. Ishibashi, *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002) p.355.
- 36) H. Tachikawa, M. Igarashi, T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) p.10977.
- 37) H. Tachikawa and T. Iyama, *J. Photochem. Photobiol. B* **122** (1999) p.145.
- 38) H. Tachikawa, T. Iyama and T. Yamada, *Can. J. Chem.* **77** (1999) p.1419.
- 39) H. Tachikawa, H. Kawabata, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) p.1119.
- 40) H. Tachikawa, A. Shimizu, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) p.13255.
- 41) A. Shimizu, H. Tachikawa, *Electrochim. Acta* **48** (2003) p.1727.
- 42) A. Shimizu and H. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **323** (2000) p.448.
- 43) A. Shimizu and H. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **314** (1999) p.516.

- 44) H. Tachikawa and A. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) p.1491.
45) H. Tachikawa, T. Iyama, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **76** (2004) p.55.
46) H. Tachikawa, M. Igarashi, T. Ishibashi, *J. Phys.*

Chem. A **107** (2003) p.7505.

- 47) H. Tachikawa, M. Igarashi, J. Nishihira, T. Ishibashi, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **79** (2005) p.11.

(2006年1月18日 改訂受付)

Ionization dynamics of water clusters: a direct ab initio molecular dynamic (MD) approach

Hiroto Tachikawa
Hokkaido University

Tomoya Takada
Asahikawa National College of Technology

abstract:

Recent work on the ionization dynamics of water clusters (H_2O_n) obtained by the full dimensional ab initio molecular dynamics (MD) method were reviewed. The ionization of water and water-clusters plays an important role in neutron irradiation of cooling water in atomic power plants and the photo-reaction of water in atmospheric science. However, the mechanism of the first process in ionization dynamics and detailed features of the initial reactions are unclear because the H_2O^+ ion has a high-activity and also the initial reaction of H_2O^+ is a very fast process. In this review article, the results for water clusters, the linear form water dimer ($n=2$) and cyclic water clusters (H_2O_n) ($n=3-6$), were mainly described. Also, a theoretical model for the ionization dynamics of water clusters was proposed on the basis of theoretical results.

田地川浩人

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
北海道大学 大学院工学研究科 物質化学専攻
Tel: 011-706-6750 FAX: 011-706-7897
e-mail: hiroto@eng.hokudai.ac.jp

高田知哉

〒071-8142 旭川市春光台2条2丁目
旭川工業高等専門学校 物質化学工学科
Tel/FAX: (0166)55-8036
e-mail: takada@asahikawa-nct.ac.jp