

Title	水の自己イオン化を引き起こす分子集団構造の理論的解明
Sub Title	Theoretical elucidation of molecular collective structures triggering water autoionization
Author	稲垣, 泰一 (Inagaki, Taichi)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2022
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2021.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>水分子が自己イオン化し、ヒドロキシイオン (OH⁻) とヒドロニウムイオン (H₃O⁺) を生成する過程は、最も基礎的な化学反応の1つである。最近では界面での自己イオン化の活性化も注目されている。しかしながら、その反応過程やそれを生み出す環境の影響は未だ不明な点が多い。本研究では自己イオン化を分子論的に理解することを目的とし、主に次の3つの研究を行った。</p> <p>(1) 電子状態計算と積分方程式理論を組み合わせた方法でバルク中の水の自己イオン化を解析した。平衡溶媒和の下ではイオン化状態は局所安定状態になり得ないことがわかった。そこで、非平衡溶媒和を許すよう理論を拡張したところ、局所安定なイオン化状態の存在が明らかとなり、その反応障壁は約30 kcal/molであった。この解析から、イオン化が起こるには溶媒構造の非常に大きな揺らぎが必要であることがわかった。</p> <p>(2) ラマン分光計算によりグラフェン上の水滴系の水分子運動を解析した。自己イオン化に重要な束縛回転や水素結合に関する振動、回転運動は界面/表面においてバルクと比べてわずかに低波数化することが確認できた。より顕著な差は緩和モードで確認され、バルクに比べ1桁もの低波数化が明らかとなった。詳細な解析から、これは水滴中の集団水分子の並進的揺らぎに由来することが示唆された。これにより自己イオン化を生み出す揺動におけるバルクと界面/表面系の差が明らかとなった。</p> <p>(3) 水1分子の自己イオン化は(1)の結果からわかるように反応障壁が高く非常に稀な反応 (レアイベント) であるため、通常分子シミュレーション中に観測されることはまず有り得ない。そこで、レアイベントを効率的に扱うために分子動力学法とモンテカルロ法を組み合わせたシミュレーション手法を開発した。この手法を活用することで、反応中心やその周辺のどのような構造が自己イオン化の引き金になるのかを解析できるようになると期待される。</p> <p>The autoionization of a water molecule to form a hydroxy ion (OH⁻) and a hydronium ion (H₃O⁺) is one of the most fundamental chemical reactions. Recently, the activation of the autoionization at interfaces has also attracted much attention. However, the reaction process and the influence of the environment are still unclear. In this year, we conducted the following three studies to understand autoionization at the molecular level.</p> <p>(1) We analyzed the autoionization in the bulk using a combination method of the electronic structure theory and the integral equation theory for liquid. We found that the ionized state cannot be a locally stable state under an equilibrium solvation model. Then, we extended the theory to allow non-equilibrium solvation. As a result, we identified a locally stable ionized state with a reaction barrier of about 30 kcal/mol. Further analysis suggests that very large fluctuations of solvent water are required for ionization to occur.</p> <p>(2) We performed a raman spectroscopic analysis of water droplet on graphene. The frequencies of vibrational and rotational motions, which are important for autoionization, at the interface/surface were found to be slightly lower than those in the bulk. A more pronounced difference was observed in the relaxation modes, where the frequency was reduced by an order of magnitude compared to the bulk. Detailed analysis suggests that this is due to the collective translational fluctuations of water molecules in the droplet. This clarifies the difference between bulk and interface/surface systems in the fluctuations that produce autoionization.</p> <p>(3) Autoionization is an extremely a rare chemical process with a high reaction barrier, as shown in (1). Consequently, it is unlikely to be observed in conventional molecular simulations. We developed a new simulation method that combines molecular dynamics and Monte Carlo methods to handle such rare events efficiently. By utilizing this method, we will be able to analyze what water structures trigger the autoionization.</p>
Notes	
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2021000003-20210185

publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究代表者	所属	理工学部	職名	助教(有期)	補助額	100 (C) 千円
	氏名	稲垣 泰一	氏名 (英語)	Taichi Inagaki		
研究課題 (日本語)						
水の自己イオン化を引き起こす分子集団構造の理論的解明						
研究課題 (英訳)						
Theoretical elucidation of molecular collective structures triggering water autoionization						
1. 研究成果実績の概要						
<p>水分子が自己イオン化し、ヒドロキシイオン(OH⁻)とヒドロンウムイオン(H₃O⁺)を生成する過程は、最も基礎的な化学反応の1つである。最近では界面での自己イオン化の活性化も注目されている。しかしながら、その反応過程やそれを生み出す環境の影響は未だ不明な点が多い。本研究では自己イオン化を分子論的に理解することを目的とし、主に次の3つの研究を行った。</p> <p>(1) 電子状態計算と積分方程式理論を組み合わせた方法でバルク中の水の自己イオン化を解析した。平衡溶媒和の下ではイオン化状態は局所安定状態になり得ないことがわかった。そこで、非平衡溶媒和を許すよう理論を拡張したところ、局所安定なイオン化状態の存在が明らかとなり、その反応障壁は約 30 kcal/mol であった。この解析から、イオン化が起こるには溶媒構造の非常に大きな揺らぎが必要であることがわかった。</p> <p>(2) ラマン分光計算によりグラフェン上の水滴系の水分子運動を解析した。自己イオン化に重要な束縛回転や水素結合に関する振動、回転運動は界面/表面においてバルクと比べてわずかに低波数化することが確認できた。より顕著な差は緩和モードで確認され、バルクに比べ1桁もの低波数化が明らかとなった。詳細な解析から、これは水滴中の集団水分子の並進的揺らぎに由来することが示唆された。これにより自己イオン化を生み出す揺動におけるバルクと界面/表面系の差が明らかとなった。</p> <p>(3) 水1分子の自己イオン化は(1)の結果からわかるように反応障壁が高く非常に稀な反応(レアイベント)であるため、通常の分子シミュレーション中に観測されることはまず有り得ない。そこで、レアイベントを効率的に扱うために分子動力学法とモンテカルロ法を組み合わせたシミュレーション手法を開発した。この手法を活用することで、反応中心やその周辺のどのような構造が自己イオン化の引き金になるのかを解析できるようになると期待される。</p>						
2. 研究成果実績の概要 (英訳)						
<p>The autoionization of a water molecule to form a hydroxy ion (OH⁻) and a hydronium ion (H₃O⁺) is one of the most fundamental chemical reactions. Recently, the activation of the autoionization at interfaces has also attracted much attention. However, the reaction process and the influence of the environment are still unclear. In this year, we conducted the following three studies to understand autoionization at the molecular level.</p> <p>(1) We analyzed the autoionization in the bulk using a combination method of the electronic structure theory and the integral equation theory for liquid. We found that the ionized state cannot be a locally stable state under an equilibrium solvation model. Then, we extended the theory to allow non-equilibrium solvation. As a result, we identified a locally stable ionized state with a reaction barrier of about 30 kcal/mol. Further analysis suggests that very large fluctuations of solvent water are required for ionization to occur.</p> <p>(2) We performed a raman spectroscopic analysis of water droplet on graphene. The frequencies of vibrational and rotational motions, which are important for autoionization, at the interface/surface were found to be slightly lower than those in the bulk. A more pronounced difference was observed in the relaxation modes, where the frequency was reduced by an order of magnitude compared to the bulk. Detailed analysis suggests that this is due to the collective translational fluctuations of water molecules in the droplet. This clarifies the difference between bulk and interface/surface systems in the fluctuations that produce autoionization.</p> <p>(3) Autoionization is an extremely a rare chemical process with a high reaction barrier, as shown in (1). Consequently, it is unlikely to be observed in conventional molecular simulations. We developed a new simulation method that combines molecular dynamics and Monte Carlo methods to handle such rare events efficiently. By utilizing this method, we will be able to analyze what water structures trigger the autoionization.</p>						
3. 本研究課題に関する発表						
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)			
T. Inagaki and S. Saito	Hybrid Monte Carlo method with potential scaling for sampling from the canonical multimodal distribution and imitating the relaxation process	The Journal of Chemical Physics	14 March, 2022			
T. Inagaki	Hamiltonian Monte Carlo Method with Potential Scaling for Canonical Multimodal Distributions and Relaxation Processes	The 5th China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry	12-14 January, 2022			