

3P131

IMiCMO 法を用いた大規模プロトン化水クラスターにおける 水素結合ネットワーク構造とクラスターサイズ効果に関する理論的研究 (岐阜大工) ○宇田川 太郎, 酒井 章吾

【序論】 水は我々の生活に必要不可欠であり、化学反応においても重要な役割を果たしている。特に、水の関連する興味深く重要な化学/物理的現象には、巨大水クラスター内で構築される水素結合ネットワークが密接に絡んでおり、現在まで実験・理論両面から盛んに研究が行われている。

また、水クラスターに H^+ が混在したプロトン化水クラスター($H^+(H_2O)_n$)は、たったプロトン 1 原子という違いしかないにも関わらず、中性の水クラスター($(H_2O)_n$)とは大きく異なった物性を示すことが知られており、盛んに研究が行われている。特に近年、Miyazaki ら^[1]および Shin ら^[2]により、プロトン化水クラスターにおいて、 $n=20$ で特徴的なピークが表れることが報告されており、 $n=20$ を境に水素結合ネットワークが 2 次元的構造(図 1 (a), (b))から 3 次元的構造(図 (c))へと成長することが指摘されている。中性の水クラスターにおいては、プロトン化水クラスターに比べ、小規模なサイズから 3 次元
的に成長することが知られており、プロトン 1 原子の差でこれほどまでに違いが現れるのは非常に興味深い現象である。

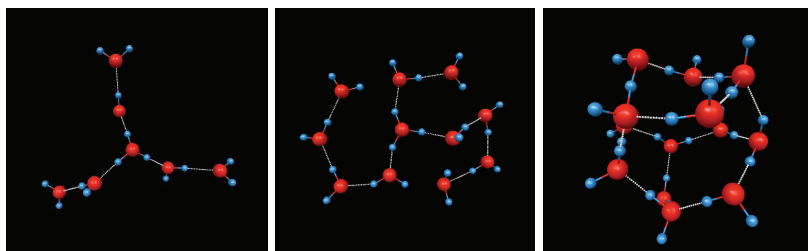


Figure 1. Hydrogen-bond network: (a) 2D-Chain (b) 2D-Net (c) 3D-Cage

このような背景を受け、プロトン化水クラスターの水素結合ネットワーク形成過程に関する分子レベルでの知見を得るために、理論的側面からもプロトン化水クラスターに関する研究が精力的に行われてきた。しかしながら、取り扱う溶媒和圏を広げることで含まれる水分子の数が爆発的に増加するため、直接的な方法ではすぐに計算コスト的な問題に直面してしまう。そこで本研究では近年我々が開発した、系を分割することでこのような巨大クラスター系を効率よく計算可能な、Integrated Multicenter MO (IMiCMO)法^[3]を用いて分子動力学シミュレーションを行い、プロトン化水クラスターの水素結合ネットワーク形成過程を分子レベルで理論的に解析した。

【IMiCMO 法】 IMiCMO 法では、まず、全ての原子の原子間距離を計算し、原子間距離が共有結合半径の和の 1.5 倍以内である場合、それらの原子は結合しており、分子を構成していると見なす。共有結合半径の 1.5 倍を用いることで、遷移状態のような 1 分子として取り扱われるべき状態を適切に領域分けすることができる。次に、ある分子に着目し、系を図 2 に示したように 3 種類の領域へと分割する。図 2 は、 H_3O^+ に着目した場合の図である。その結果、

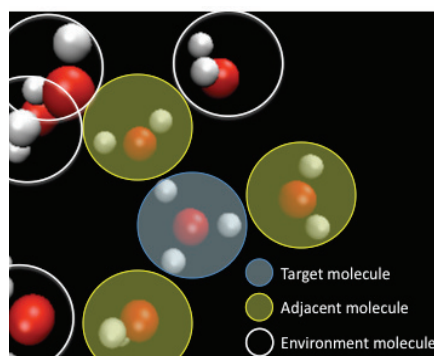


Figure 2. IMiCMO dividing procedure

図 2 に青丸で示した目的分子が定義される。次に、目的分子に含まれる各原子から、その他全ての未定義の原子に対する原子間距離を計算する。原子間距離が van der Waals 半径の和以内である場合、その原子を含む分子(図 2, 黄丸)が隣接分子として定義される。隣接分子は、目的分子に対する緩衝領域としての役割を果たす。最後に、定義されていない全ての分子は環境分子と定義される。そして、点電荷として取り扱う環境分子が作る場の中で、目的分子と隣接分子に対して *ab initio* 計算を行い、目的分子にかかる力を求める。この手順を、全ての分子が一度は目的分子として取り扱われるまで繰り返すことで、系全体の原子にかかる力を求める。

【計算手法】 プロトン化水クラスターのモデルとして、(a) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_9$, (b) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{17}$, (c) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{33}$ の 3 種類のサイズのクラスターを用いた。それぞれの系に対して 100 万ステップのモンテカルロシミュレーションを行い、任意の数点の構造を抽出し、*ab initio* MD の初期構造とした。MD 計算は、IMiCMO-HF/6-31G**レベルで力を評価し、速度 Verlet 法により時間刻み 0.3 fs で時間発展させた。NVE および T=300K の NVT シミュレーションを数本ずつ行った。

【結果・考察】 ここでは、NVT シミュレーションにおける結果のみを示す。図 3 に、シミュレーション中における各水分子中の水素結合していない水素原子の数(n-Non-Donating (n-ND): n は数)の時間変化を示した。3-ND は、 H_3O^+ についてのみ表れる可能性があり、 H_3O^+ が水素結合せずに単離していることを意味するため、ほぼ現れない。2-ND は、水分子に含まれる 2 つの水素原子が水素結合に関与していないことを意味し、これは水素結合ネットワークの末端に位置する水分子に相当する。1-ND は、水分子中の 1 つの水素原子のみが水素結合に関与し、主に図 1 (a)に示したような 2 次元鎖状構造に位置すると考えられる。また、0-ND は水分子の 2 つの水素原子がともに水素結合に関与していることを意味し、2 次元ネット型構造および 3 次元的なカゴ型構造へと水素結合ネットワークが成長する際の鍵となる配向である。結果より、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_9$ においては、2-ND の数がシミュレーションを通じて 3 個付近となっており、これは図 1 (a)に示したような 2 次元鎖状構造を形成していることを示している。また、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{17}$ では、主に 1-ND の数が増加していることから、水素結合ネットワークの構造は変化せず、増加分の水分子が追加され 2 次元鎖状構造が拡張したものと考えられる。最も大規模な $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{33}$ では、0-ND の数が明らかに増加しており、2 次元鎖状構造から 2 次元ネット型構造、もしくは 3 次元的なカゴ型構造へと変化している様子が反映されている。

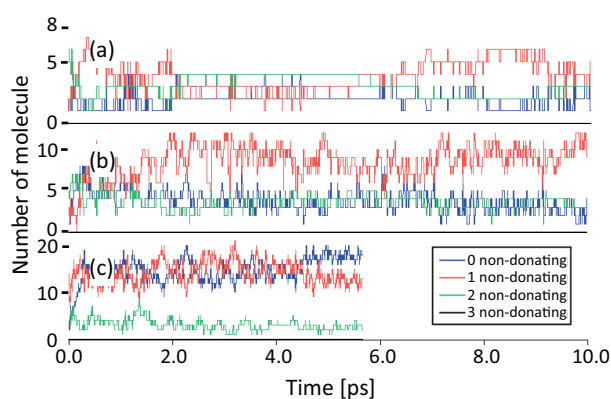


Figure 3. The number of non-donating hydrogen atoms in each water molecule: (a) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_9$, (b) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{17}$, (c) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{33}$

【References】 [1] M. Miyazaki, *et al.*, *Science*, 2004, **304**, 1134. [2] J. -W. Shin, *et al.*, *Science*, 2004, **304**, 1137. [3] S. Morita, S. Sakai, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 1107, S. Sakai, S. Morita, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8424.