

### 3P139

## 大規模水クラスターの水素結合ネットワークに対するトポロジー的解析

(岐阜大院工) ○石井崇史, 宇田川太郎, 酒井章吾

### 【序論】

水分子は、反応中心や溶媒分子として化学反応のみならず、材料物質、生体活性等、広い分野で重要な役割を果たす。この水分子の溶媒としての作用を分子レベルで解析するためには、水素結合ネットワークを形成している水クラスター自体の構造に関する知見が必要である。

しかしながら、水溶媒は多くの水分子からなる大規模水クラスターであり、その水素結合パターンは、クラスター内の分子数が増えるにつれ、急激に増加するため構造の特徴を直接解析するのは非常に困難である。

これまでに我々は、分子軌道法を用いて、 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 5$ )のトポロジー的に異なる水素結合パターンと安定化エネルギーについての解析を行った。その結果、Table 1 に示し

基本クラスター	2量体	3量体	4量体	5量体
パターン数	1	3	6	14

た数の水素結合パターンを見だし、その中でも、Fig. 1 のような水素結合の向きが循環した水クラスターが特にエネルギー的に安定となることがわかった。ここで $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 5$ )で得られたものに、6量体の循環構造を1つ加えた計25の水素結合パターンを基本クラスターとした。

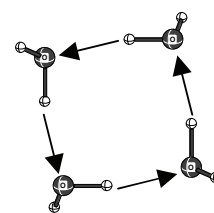


Fig.1.  $(\text{H}_2\text{O})_4$ の循環構造

本研究では、系を分割することで効率よく計算できる IMiC MO(Integrated Multicenter Molecular Orbital) 法<sup>[1], [2]</sup>を用いて水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_{81}$ 及び、プロトン化クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{81}$ に対して、MD シミュレーションを行った。得られた大規模水クラスターの構造を、上で定義した基本クラスターで展開することで、大規模構造の水素結合パターンを解析した。

### 【計算方法】

基本クラスターの構造は HF/6-31G\*\*により求めた。大規模水クラスターは HF/6-31G\*\*レベルの IMiC MO 法により、ab initio MD シミュレーションを行った。MD シミュレーションは以下の条件で行った。

$(\text{H}_2\text{O})_{81}$ : NVE,  $\Delta t = 0.3$  fs, 速度スケーリング(200K)

$\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{81}$ : NVE,  $\Delta t = 0.3$  fs, 速度スケーリング(300K)

### 【大規模水クラスターの構造の展開方法】

MD シミュレーションの中のステップごとの構造から基本クラスター様の構造を抜き出し、各基本クラスター様の水素結合による安定化エネルギー $\Delta E_d$ を求める。次に、 $\Delta E_d$ を基本クラスターに含まれる水素結合の本数  $n$  で割り水素結合1本当たりの安定化エネルギー $\Delta E_d/n$ を算出する。また、 $\Delta E_d$ と同種の水素結合パターンをした基本クラスターの、安定化エネルギー $\Delta E$ との、エネルギーの一致の割合を求める。

$$(\Delta E_d/\Delta E) \times 100 = \text{matching (\%)}$$

このとき、エネルギーの一致の割合の敷居値(%)を決め、その敷居値より小さいものは水クラスターとは認識しない。残ったものの中から  $\Delta E_d/n$  の大きい順に大規模水クラスターを構成する水クラスターとして採用する。なお、1 度水クラスターの構成要素として採用された水分子を、再度構成要素として採用することはない。

## 【結果】

ここでは、敷居値 60% の場合の結果を示す。

Fig. 2, Fig. 3 に上記の方法で展開した結果から、大規模水クラスター中に含まれる全ての基本クラスターの総和と、循環構造を取った基本クラスターの総和を示した。(H<sub>2</sub>O)<sub>81</sub> では Fig. 2 より、循環構造を取った基本クラスターが多く存在していることが分かった。また、1.5ps から 3.5ps の間で、水分子 81 個を 100(%)としたときの、それぞれの基本クラスターを構成する水分子の存在割合(%)を Table 2 に示した。200K の水クラスターは、Table 2 に示したように 5 員環の循環型クラスターが多く占めて、その他 4 員環の循環型と 2 量体から主に構成されている。

Table 2. (H<sub>2</sub>O)<sub>81</sub> の 1.5ps から 3.5ps 中に含まれるそれぞれの基本クラスターを構成する水分子の存在割合(%)

基本クラスター	循環型6員環	循環型5員環	循環型4員環	2量体	他の構造
存在割合(%)	5.80	27.12	15.26	22.08	2.61

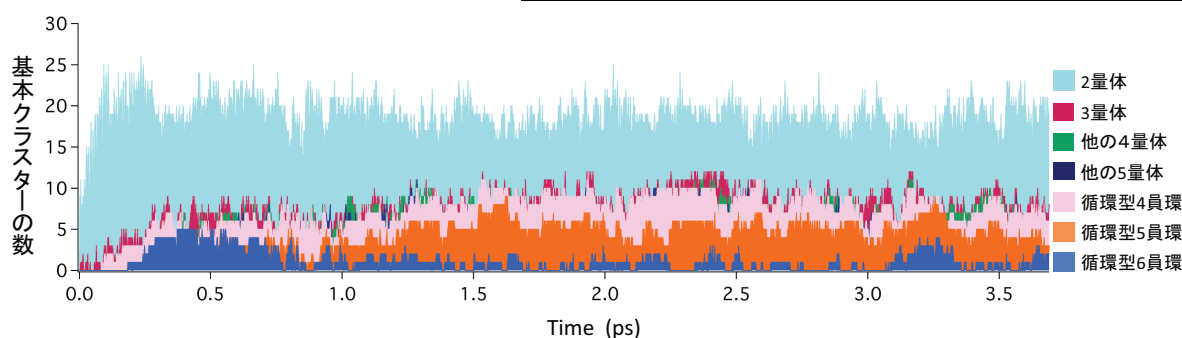


Fig. 2. (H<sub>2</sub>O)<sub>81</sub> 200K の時間における基本クラスターの種と数の変化

Fig. 3 は H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>81</sub> の結果であり、この解析法はプロトン化クラスターにおいても、適応可能である。

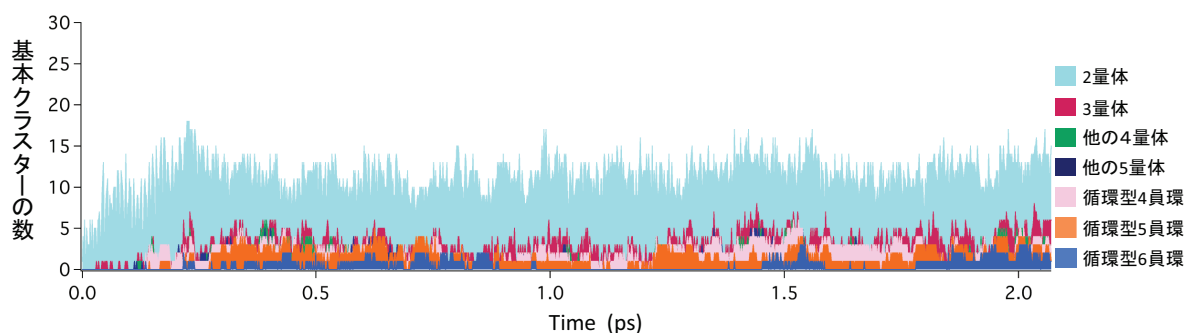


Fig. 3. H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>81</sub> 300K の時間における基本クラスターの種と数の変化

## 【References】

- [1] S. Morita, S. Sakai, *J. Comput. Chem.* 2001, **22**, 1107-1112.
- [2] S. Sakai, S. Morita, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8424-8429.