

## 1P066

### プロトン化した水クラスターの分子動力学法を用いた研究

(金沢大院・自然) ○住田由加里, 三浦伸一

【序】プロトン移動は水溶液から生物学的な系まで広く見られる重要なプロセスである[1]。例えば、水溶液中でのプロトン易動度の異常性は古くから知られた問題である。また、生体分子系では、プロトン移動が重要な素過程となっている場合も多い。これらのことを念頭に、本研究では分子集団でのプロトンの移動機構の解明を目標として、プロトン化した小さな水クラスター内の分子動力学計算を実行した。

【計算方法】本研究では、水分子間でのプロトンの移動を記述するために、Ojamae ら[2]によって開発された原子間ポテンシャルモデルを採用した。このモデルにはパラメータのセットと関数系により、OSS2, OSS3 の二つのタイプがある。相互作用ポテンシャル  $V$  は、

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_O+n_H}) &= V_{el}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n_O+n_H}) \\ &+ \sum_i^{n_O} \sum_j^{n_H} V_{OH}(r_{ij}) + \sum_i^{n_O-1} \sum_{j>i}^{n_O} V_{OO}(r_{ij}) \\ &+ \sum_i^{n_H-1} \sum_{k>i}^{n_H} \sum_j^{n_O} V_{HOH}(r_{ij}, r_{kj}, \theta_{ijk}) \\ &+ \sum_i^{n_H-1} \sum_{k>i}^{n_H} \sum_j^{n_O} V_{HOH\mu}(r_{ij}, r_{kj}, \theta_{ijk}, \vec{\mu}_j) \end{aligned}$$

とかける。ポテンシャル  $V$  は、静電ポテンシャル  $V_{el}$  と、原子間の二体・三体相互作用  $V_{OO}, V_{OH}, V_{HOH}$ 、及び双極子に依存する三体結合相互作用  $V_{HOH\mu}$  の和で表される。ただし、 $V_{HOH\mu}$  は OSS3 ポテンシャルのみに使われる。ここで、 $n_O, n_H$  は酸素と水素の原子数、 $\vec{\mu}$  は酸素原子上にある誘起双極子モーメントを表す。誘起双極子モーメントは各々の酸素原子が感じる電場に応じてその大きさと向きを変え、電場と自己無撞着に決定される。系は  $H^+(H_2O)_4, H^+(H_2O)_5, H^+(H_2O)_6$  という比較的小さなプロトン化した水クラスターを対象として、分子動力学計算を実施した。運動方程式の数値解法には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.1fs とした。構造ゆらぎの温度依存性を調べるために、温度を変え数点 MD 計算を行い、各状態点では 10ns 程度計算を行った。また、温度制御には Nose-Hoover chain 法[3]を用いた。

【結果と考察】以下に  $H^+(H_2O)_5$  についての MD 計算の結果を示す。OSS2 モデルを用いた結果のみについて示す。図 1 にクラスターの比熱を温度の関数として示した。比熱は以下のように表される (配位に関する部分のみ)。

$$C_v/(Nk_B) = \frac{1}{N(k_B T)^2} \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle.$$

図から、温度 120K あたりにピークがあることが見てとれる。定義式から明らかなように図に示した比熱はポテンシャルエネルギーのゆらぎであり、この温度領域でゆらぎが増大していることを示している。図 2 に時間の関数としてポテンシャルエネルギーの瞬間値を図示した。数百 ps 程度の時間間隔でポテンシャルエネルギーが大きくゆらいでいることが伺える。クラスターの軌跡を可視化して見てみると、ランの最中に 構造が、ひとつの環があるような構造から三方向に枝分かれしているような構造に変化している様子がわかった (図 3)。環がある構造は低いエネルギーに、ひらいた構造は比較的高いポテンシャルエネルギー領域に対応する。その他のクラスターおよび OSS3 モデルの結果は当日示す。

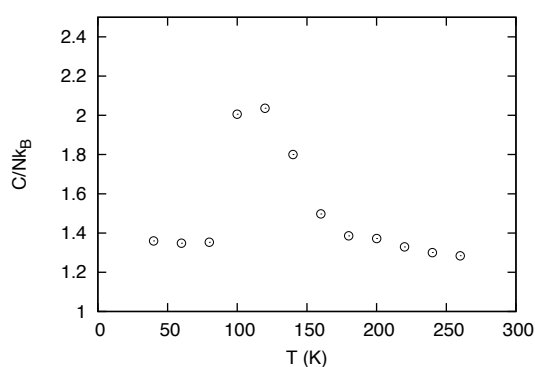


図 1.  $H^+(H_2O)_5$  の温度-比熱

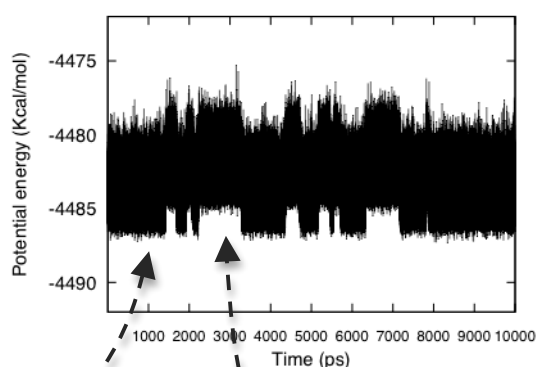


図 2. 温度 120K のポテンシャルエネルギー

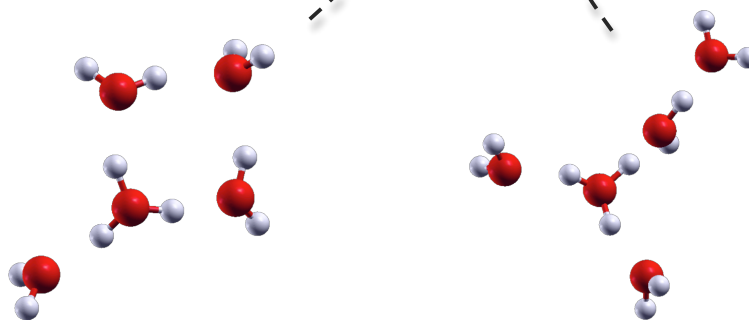


図 3. クラスターの構造変化の様子

【参考文献】

- [1] *Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Systems*, edited by D. Bountis (Plenum, New York, 1992).
- [2] L. Ojamae, I. Shavitt and S.J. Singer, *J. Chem. Phys.*, **109**, 5547(1998).
- [3] M. Tuckerman, G.J. Martyna and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **97**, 2635(1992).