

水クラスターの水素結合パターンとトポロジー解析

(広島大院理, 広島大QuLiS)○赤瀬 大, 相田 美砂子

【序】 水クラスター(H_2O)_nは、代表的な水素結合クラスターであり、その水素結合ネットワークがクラスターの性質に大きく影響する。そのため、クラスターにおいて重要な水素結合ネットワークを見いだすことが重要となる。しかしながら、水分子は複数の水素結合に関与できるため、水クラスターの水素結合ネットワークは複雑で、トポロジー的に区別できる水素結合パターンの数はクラスターのサイズとともに指数関数的に増大する。水素結合ネットワークのトポロジーを利用した解析は、特定の水素結合ネットワークの安定構造についての解析が報告されている^{[1],[2],[3]}が、安定構造以外の構造のクラスターをその水素結合ネットワークのトポロジーで解析した例はない。

そこで本研究では、有限温度における各水素結合パターンの相互作用エネルギーのアンサンブル平均値を、水素結合ネットワークの部分成分に分割することで系統的な解析をおこなう。水クラスター熱力学安定性と水素結合ネットワークのトポロジーとの相関を見いだすことを目的とする。

【手法】 データセット (H_2O)_n, $n=2\sim 8$ について、TTM2-Rポテンシャルを用いたMCシミュレーションをおこない、水クラスターのNVTアンサンブルを生成した。各クラスターサイズにおいて生成した 10^9 の構造を水素結合パターンに分類した。各温度で出現した水素結合パターンの数をTable 1に示す。水素結合パターンごとに相互作用エネルギーのアンサンブル平均を求め、水素結合パターンの内部エネルギーとした。

解析 n 量体クラスターである水素結合パターン i の2量体から $(n-1)$ 量体までの部分クラスターの水素結合パターンをすべて抜き出し、それらの水素結合パターンの寄与と、水素結合パターン i が形成されることによる寄与 U_i^n の和で全体の内部エネルギー U_i を表す。

$$U_i = \sum_{m=2}^{n-1} U_i^{(m)} + U_i^n$$

$$U_i^{(m)} = \sum_{j \in i} U_j^m$$

ここで、 $U_i^{(m)}$ は、水素結合パターン i に含まれる m 量体($2 \leq m \leq n$)の水素結合パターンの寄与の和で、水素結合により m 量体を形成している部分クラスターのみを考慮に入れる。2量体から U_i^n を順々に求めていき、その値をより大きなクラスターの水素結合パターンの U_i^n を求めるために用いた。

4量体以上のクラスターでは、自由エネルギー的に不安定でシミュレーションにおいて出現しない水素結合パターンが存在する。そこで、そのようなパターンの部分クラスターからの寄与は0とした。また、シミュレーションでの出現数が一定数以上の水素結合パターンのみからなるデータセットを用いた解析もおこなった。

Table 1. (H_2O)_nの可能な水素結合パターンの数^[4](Max)と各温度の出現数

n	Max	300K	200K
2	1	1	1
3	5	5	5
4	22	22	21
5	161	136	108
6	1406	826	703
7	14241	4609	4391
8	164461	37978	18586

【結果】 ここでは、温度300 K、密度0.1 mol/lのシミュレーションの結果を示す。

Fig.1に、各水素結合パターン n の U_i^n を U_i に対してプロットした。シミュレーションで出現したすべての水素結合パターンをデータセットとして用いた場合、クラスターのサイズが大きくなると U_i^n の大きな水素結合パターンが多くなる。出現数が 10^3 以上のパターンのみをデータセットとした場合には、 U_i^n が比較的小さな値となる水素結合パターンの割合が増えている。出現数が多い、つまり、自由エネルギー的に安定な水素結合パターンは、内部エネルギーを部分クラスターの水素結合ネットワークの寄与の和である程度表すことができる。これは、様々な構造のアンサンブル平均である水素結合パターンの内部エネルギーと水素結合パターンのトポロジーに相関があることを示唆している。

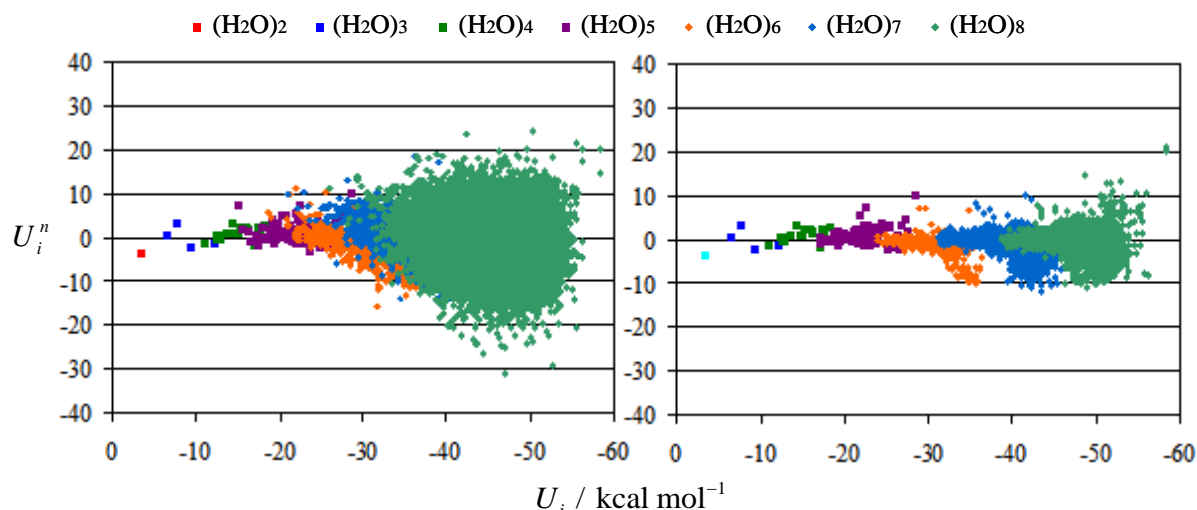


Fig. 1 シミュレーションで出現したすべての水素結合パターン(左)と、出現数が 10^3 以上の水素結合パターン(右)をデータセットとした場合の U_i と U_i^n (kcal/mol)。

Fig.2に、出現数が 10^3 以上のパターンのみをデータセットとした場合について、5量体より大きいクラスターの水素結合パターン n の U_i に対する $U_i^{(2)}$ と $U_i^{(2)} + U_i^{(3)} + U_i^{(4)}$ のプロットを示した。 $U_i^{(2)}$ だけでは、2量体のネットワークの寄与、つまり水素結合の本数の情報しか含まれておらず、個々の水素結合パターンの内部エネルギーの違いを表せない。一方、クラスターに含まれる3量体、4量体の部分クラスターのネットワークを考慮に入れることにより、全体の水素結合ネットワークの違いを反映した内部エネルギーを表すことができることを見いだした。

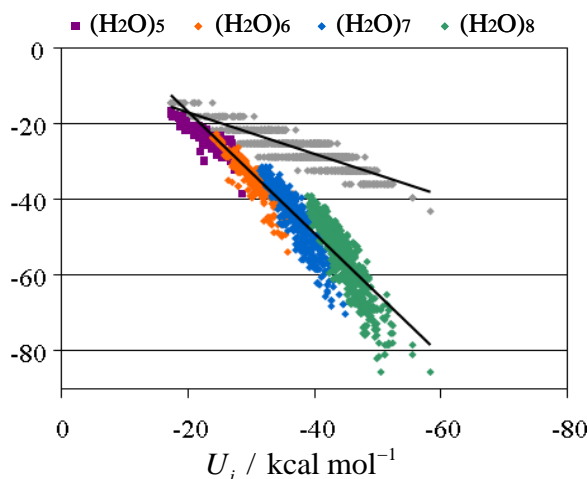


Fig. 2 U_i に対する $U_i^{(2)}$ (gray)と $U_i^{(2)}+U_i^{(3)}+U_i^{(4)}$ (color)。

【参考文献】

- [1] T. P. Radhakrishnan and W. C. Herndon, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10609 (1991).
- [2] McDonald, S. J. Singer and L. Ojamäe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2824 (1998).
- [3] J.-L. Kuo, J. V. Coe, S. J. Singer, Y. B. Band and L. Ojamäe, *J. Chem. Phys.*, **114**, 2527 (2001).
- [4] T. Miyake and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 106 (2002).