

## 4E05

### 水素結合ネットワークのトポロジカルモデルとプロトンホッピング

((株)豊田中央研究所) 畠山剛臣<sup>\*)</sup>、金城友之、○兵頭志明

【はじめに】純水のみならず電解質水溶液や両親媒性分子の水溶液等水分子が形成する水素結合ネットワークの動的構造が重要な役割を演じる系は数多く存在する。ここで、高分子電解質膜等における水素結合ネットワークはメソスケールの多孔体構造に拘束されるためにそれぞれのモルフロジーに応じた特異性が現れるものと考えられる。単原子イオンや低分子イオンの水和構造と比較してより広範囲の構造的相関が問題になる系で、産業応用上の課題とともに、細胞内の生体分子の振る舞いなどにも関係する重要な問題であると考えられる。容易に想像されるように幅広い時空間スケールにわたる現象となるため、問題は複雑である。このために、それぞれのスケールに応じた丁寧な評価解析とともに、何らかのモデルを導入した系の特徴の抽出を行うことも必要になると考えられる。

本研究では、純水及び高分子電解質（ナフィオン）膜の古典分子動力学シミュレーションから水素結合の形成状況の評価し、その結果をグラフ理論を用いて解析してネットワーク構造の特徴を抽出した。異なるグラフの類似性を評価する Hamming 距離[1]を動的に定義し直し、純水と電解質膜中の水素結合ネットワークの動的な変化について検討を行った。膜中で水が存在できる空間が制限されていることによる水素結合ネットワークの広がり具合と構造の動的相関についての評価が可能であることが分かった。また、このようにして評価した水素結合ネットワーク上でのプロトンホッピングをランダムウォークモデルで扱い、拡散係数として実験値と比較し得る値を得た。本講演ではこれらのモデルと計算結果について報告する。

【計算方法】分子動力学計算は Material Studio ver.4.2 の Discover (Accelrys 社製) によって行い、力場には COMPASS[2]を用いた。ナフィオン分子は  $-(CF_2CF_2)_7CF(OCF_2CF(CF_3)(OCF_2CF_2SO_3^-))CF_2-$  を 1 単位として 30 単位からなる構造で表わし、これを 30 分子と  $SO_3^-$  の数に相当する  $H_3O^+$  および  $SO_3^-$  の 3 倍、6 倍、10 倍の数の水分子からなる系（それぞれ含水率  $\lambda=3, 6, 10$ ）の計算を行った。また、純水の計算は 895 個の水分子からなる系で行った。時間ステップ 1.0fs で NVT アンサンブルの計算をエネルギーが収束するまで実行し、その後 0.5fs の時間ステップで 10ps の計算からトラジェクトリーを求めた。ここで、Nose-Hoover の熱浴を用いて温度 358K に制御し、周期境界条件の下で計算を行った。

分子動力学計算によって得られた各時間での分子配置から、隣接水分子における水素と酸素の原子間距離が 0.237nm 以下のものを水素結合が形成されているとして抽出し (0.237nm は 358K における純水の計算結果から得られる動径分布関数の極小値を示す最小距離から決定した値)、それぞれを隣接分子間の水素原子から酸素原子に向かう有向グラフに置き換え、水素結合ネットワーク構造を各水分子を要素とする二次元のマトリックス (M) で表わした。この要素の値 ( $m_{kl}$ ) は、分子 i の水素原子と分子 j の酸素原子が水素結合している場合に  $m_{ij}=1$ 、 $m_{ji}=0$  となる。マトリックス M の行 (or 列) 上の位置を頂点、その要素を辺と考えることによって水素結合ネットワーク構

<sup>\*)</sup> 現所属 : ywese GmbH, Zürich, Switzerland

造をグラフとしてとらえる事ができ、グラフ理論における解析法が適用できることになる。ここでは、グラフによるネットワークの連結性の可視化、グラフの類似性の評価 (Hamming 距離)、グラフのクラスター解析およびグラフ上のランダムウォークについて検討を行った。ランダムウォークはグラフの連結性に応じた遷移確率と第一原理計算の結果[3]から得られたプロトンのホッピング頻度 ( $0.69\text{ps}^{-1}$ ) を用いて純水およびナフィオン膜中のプロトン拡散係数の計算に適用した。

【結果と考察】図1に純水およびナフィオン膜 ( $\lambda=6$ ) の分子動力学計算による水素結合ネットワーク構造をグラフに置換えたものを示す。

純水中ではほぼ全ての水分子が水素結合で互いに結合しているのに対してナフィオン膜中では孤立したクラスターが多いことが見て取れる。図2には各系における有向グラフの時間変化における Hamming 距離を示した。

この量は時間  $\Delta t$  の前後で水素結合が生成もしくは消滅すると値が大きくなる。全く変化が無ければ0であり、構成されるグラフが完全に変化すれば1になる。図2からはいずれの系でも時間が長くなるほど類似性が低くなる事が分かるが、電解質膜では含水率が低いほど元のグラフの記憶が残っていることも見て取れる。電解質膜中では水が存在できる空間が制限されており、水素結合の組換えに都合の良い相対配置、相対配向が実現し

難いことに因るものと考えられる。また、時間がごく短い領域を除けば拡張指数関数によって良くフィットされていることが読み取れるが、これは各水素結合の寿命に幅があり緩和過程が単一ではないことを示唆している。表1には水素結合ネットワークのグラフ上で仮想粒子をランダムウォークさせ、1ステップの時間を純水中のプロトンジャンプの頻度から見積もってプロトンの拡散係数を算出した結果を示す。同時に、分子動力学計算から得られた水分子の拡散係数 (平均二乗変位から算出) も示した。拡散係数のオーダーと含水率による変化傾向は実験や第一

表1.水分子およびプロトンの拡散係数 ( $/10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  at 358K).

	H <sub>2</sub> O	Proton
Pure Water	8.70	17.3
Nafion ( $\lambda = 10$ )	1.23	5.90
Nafion ( $\lambda = 6$ )	0.357	3.93
Nafion ( $\lambda = 3$ )	0.041	1.70

参考文献 1) R.W. Hamming, *Bell Syst. Tech. J.*, **29**, 147 (1950). 2) H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7338 (1998). 3) U.W. Schmitt and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9361 (1999).

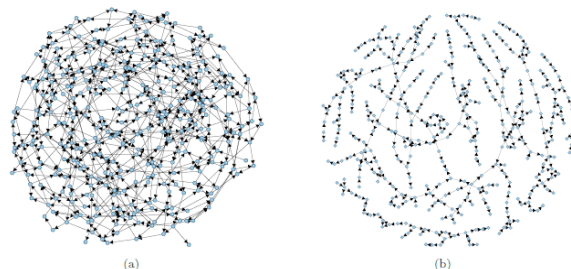


図1. 純粋 (a) およびナフィオン膜 (b,  $\lambda=6$ ) の有向グラフ. 頂点の数はともに 344 に統一して表示した.

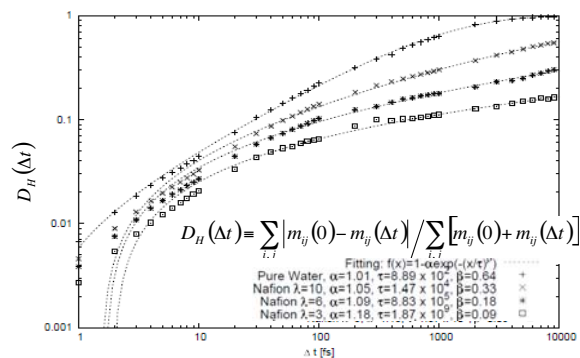


図2. 各系における有向グラフの時間変化における Hamming 距離 ( $D_H(\Delta t)$ ). 拡張指数関数でフィッティングした結果も示した.

原理計算による報告と概ね一致する結果となっている。本研究では古典分子動力学法を用いて水分子の配置を算出しているためにプロトンの交換反応そのものが計算されているわけではないが、交換の確率がネットワーク構造に強く依存すると考えれば本報告で用いた取り扱いは概ね妥当であると判断することが出来る。