

3P092

プロトン化した水クラスターの理論的研究

(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 $H^+(H_2O)_{20}$, $H^+(H_2O)_{21}$ の 2 つの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 0.2fs とした。温度 200K において MD 計算を行い、2ns 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 $H^+(H_2O)_{20}$, $H^+(H_2O)_{21}$ 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 $n=21$ のときのポテンシャルエネルギーの分布を図示した。右側のなだらかな分布が温度 200K、左側のシャープな分布は同じ構造を急冷 (クエンチ) したものの結果である。図 2 は、 $H^+(H_2O)_{21}$ のクラスター内の O-H 距離の分布を示す。薄い点線が温度 200K での分布、2 つのピークが見られる分布はクエンチの結果である。クエンチにより熱的揺らぎが取り除かれ、水分子内の O-H 距離の特徴が見られる。1 つ目のピ

ークは水分子の水素結合をしている酸素と二つの水素との距離を表しており、2 つ目のピークは水分子に付加されているプロトンと酸素の距離を表している。また、図 3, 4 は $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ それぞれのプロトンが付加した酸素番号の分布図である。この温度では $n=20$ のときはプロトンの移動がよく見られることを表しているのに対し、 $n=21$ ではプロトンはほぼ移動していないことが見てとれる。

その他のサイズのクラスターおよび OSS3 モデルの結果は当日示す。

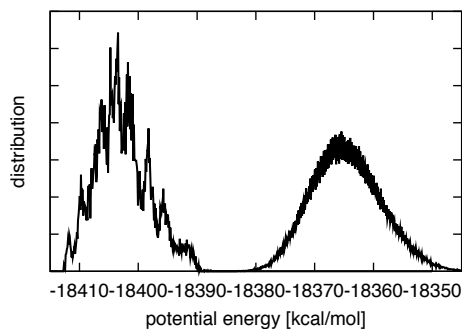


図 1. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ のポテンシャルエネルギーの分布

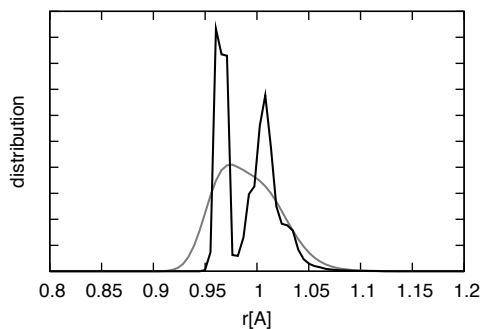


図 2. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の O-H 距離の分布

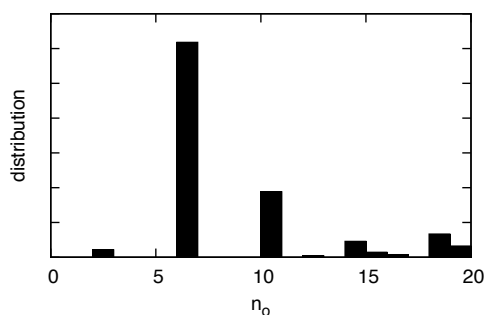


図 3. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ の H_3O^+ の酸素番号の分布

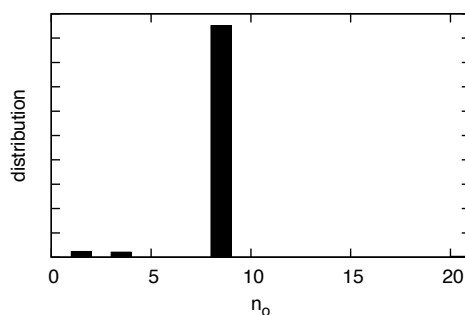


図 4. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の H_3O^+ の酸素番号の分布

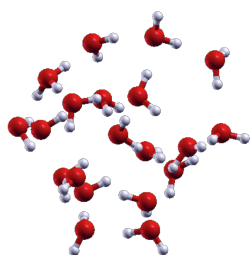


図 5. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$ の安定な構造

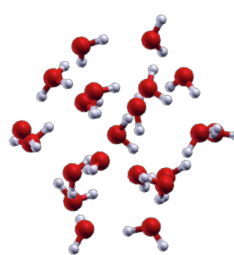


図 6. $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の安定な構造

【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).