

水クラスターの NVT アンサンブルにおける 水素結合パターンの解析 (広島大院理・広島大 QuLiS) 三宅敏子、相田美砂子

1. 序

水クラスター(H_2O)_n は、水分子が水素結合によって凝集し、水素結合のネットワークを形成した分子集積系である(Fig.1)。方向性を持った水素結合の組み合わせが多数存在するために、水素結合のネットワークは多様な水素結合パターンをとることができる。実際の系において実現する水素結合パターンは温度・体積に依存し、エネルギー極小の構造として存在するものとは異なる。本研究では、Monte Carlo 法を用いて様々な温度と体積において水クラスターの NVT アンサンブルを発生させることによって、実現する水素結合パターンがどのようなものであるのかを明らかにした。

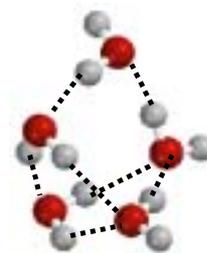


Fig.1 水素結合のネットワーク

2. 水クラスターの水素結合パターン

水クラスターを形成する水分子の内、任意の二つの水分子について水素結合の有無が決定するとき、水クラスターの水素結合パターンが一通りに決定する。本研究では、水素結合パターンと一対一の対応をもつ数学的表現として、有向グラフを用いる。水分子を頂点に、proton-donor から proton-acceptor への水素結合を弧に対応させることによって、水素結合によって形成される水クラスターは、有向グラフに置き換えることができる(Fig.2)。有向グラフは数学的に数え上げることができ、このことは、水クラスターのトポロジ的に可能な水素結合パターンを数え上げることに相当する。(H₂O)_n, n=3-8 については、すでに可能な全ての水素結合パターンを得ている¹⁾。例えば、(H₂O)₃ の場合、可能な水素結合パターンは5通りのみである(Fig.3)。

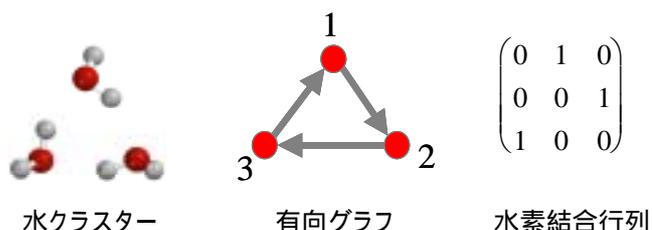


Fig.2 水クラスターの水素結合パターンを表す有向グラフと、等価な行列表現



Fig.3 (H₂O)₃ のトポロジ的に可能な5通りの水素結合パターン

3. 水クラスターの水素結合パターン地図

本研究では、水クラスターの座標空間のサンプリングを行い、NVT アンサンブルを生成する。水クラスターの張る多次元の座標空間と水素結合パターンには、次のような関係が存在する。二つの水分子に対して水素結合の判断の基準が与えられれば、座標空間の各点に対して、水素結合パターンが決定する。同じ水素結合パターンに属する点同士は領域を形成している。このことは、座標空間において、水素

結合パターンによる空間の分割を考えたことに相当する。本研究では、各水素結合パターンに属する領域と、領域同士の座標空間内での接合関係を表すグラフを、水素結合パターン地図として定義した。 $(\text{H}_2\text{O})_3$ の場合、可能な水素結合パターンは5個のみであるから、これに $(\text{H}_2\text{O})_2+\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$ のように解離した状態を加えて、対応する水素結合パターン地図は7個の頂点を持つ (Fig.4)。

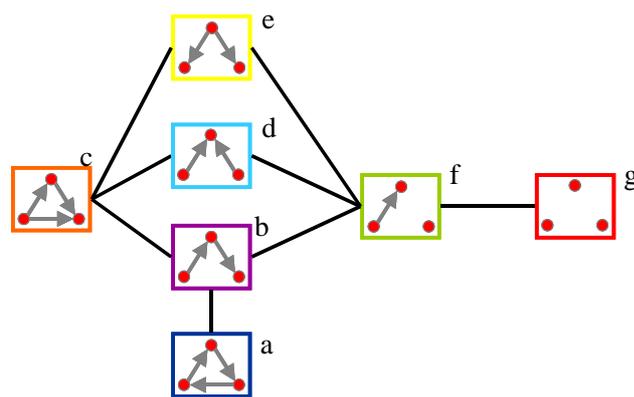
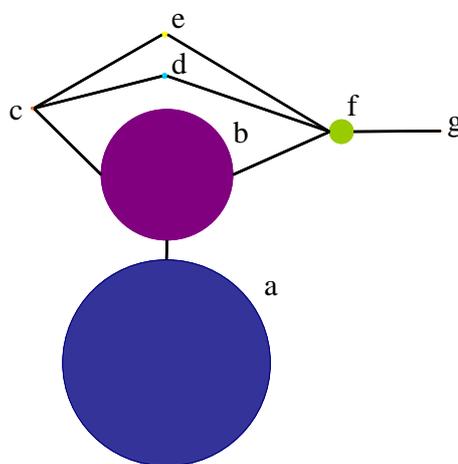


Fig. 4 $(\text{H}_2\text{O})_3$ の水素結合パターン地図。 a-eは $(\text{H}_2\text{O})_3$ の状態、f,gはそれぞれ $(\text{H}_2\text{O})_2+\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$ と解離した状態に相当する。

4. 有限の温度における水素結合パターンの分布

有限の温度において、系は、エネルギー極小の構造の付近のみに局在するのではなく、PES上の広い範囲に存在する。このような分布を求めるためには、Monte Carlo法によってNVTアンサンブルを生成し、座標空間のサンプリングを行う方法が適している。ある温度 T , 体積 V をもった水クラスターのNVTアンサンブルは、水素結合パターン地図上の領域に T, V に応じた割合で分布する。この分布を求めるため、Monte Carlo法によるサンプリングを行うとともに水素結合パターンの解析を行うプログラムを作成し、 $(\text{H}_2\text{O})_n, n=3,4$ について計算を実行した。エネルギー計算には水のポテンシャル関数 TIP3P を用いた。シミュレーションボックスを水素結合パターンの判定に影響しない程度に十分な大きさに設定し、周期的境界条件を用いた。 $(\text{H}_2\text{O})_3$ についての結果を Fig.5 に示す。Fig.4 の a-d の水素結合パターンの中、エネルギー極小の構造として存在するものは a,c,e の三つのみである。b は、エネルギー極小の構造としては存在しないが、温度が上昇するにつれて存在比が大きくなる。このように、サンプリングによって得られた膨大な情報の中から、水素結合パターンという情報を抽出することによって、水素結合パターンの有限の温度における存在比を

定量的に明らかにすることができる。本研究で得られた分布は、エネルギー極小の構造として存在するものとは異なり、実際の系がとる水素結合パターンの分布である。



a	70
b	28
c	0.0
d	0.0
e	0.0
f	0.9
g	0.0

Fig.5 $T=200\text{K}$, $V=2.70 \times 10^{-26}\text{m}^3$ での水素結合パターン地図上のアンサンブルの分布。各円の面積はその水素結合パターンでのアンサンブル数を反映。数字は存在比(%), 全ステップ数 = 10^9

参考文献

- 1) "Enumeration of topology-distinct structures of hydrogen bonded water clusters," T. Miyake and M. Aida, Chem. Phys. Lett., 363, 106–110 (2002).