

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)。水素結合はproton-donor - proton-acceptorの方向性を持ち、水素結合ネットワークの水素結合パターンには多くの組み合わせが可能である。可能な水素結合パターンの組み合わせの数は、クラスターのサイズが大きくなると膨大なものとなるが、グラフ表現を用いることで系統的な取り扱いが可能になる。

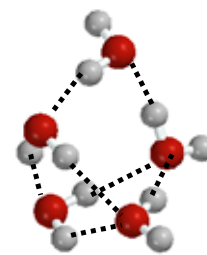


Fig.1 水素結合のネットワーク

可能な水素結合パターンの組み合わせの中に有限温度において実現しやすい水素結合パターンが存在する。本研究では、Monte Carlo 法を用いて水クラスターの NVT アンサンブルを生成し、水素結合パターンに基づく解析を行うことによって、有限温度におい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。

2. 水クラスターの水素結合パターンと座標空間の水素結合パターン地図

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。ここで、有向グラフの頂点には水分子が、有向グラフの弧には proton-donor から proton-acceptor への水素結合が対応する。有向グラフには行列表現が存在し、水素結合行列と呼ばれる (Fig.2)。

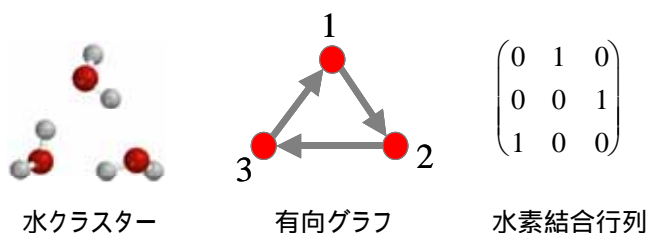


Fig.2 水クラスターの水素結合パターンを表す有向グラフと、等価な行列表現

水クラスターの水素結合パターンを表すような有向グラフを数学的に数え

上げることによって、水クラスターのトポロジ的に可能な水素結合パターンのリストを作成することができる。(H₂O)_n, n=3-8 について、これまでに可能な全ての水素結合パターンのリストを得た^{1,2)}。(H₂O)₃の場合、可能な水素結合パターンはFig. 3 の5通りのみである。

Fig. 3 (H₂O)₃ のトポロジ的に可能な5個の水素結合パターン

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近傍に存在し、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。(H₂O)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ると、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)。

3.有限の温度における水素結合パターンの分布

ある温度 T 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 に応じた割合で分布する。これは、生成したNVTアンサンブルを各水素結合パターンに属する部分集合に分割したことに相当する。この分布を求めるため、Monte Carlo法によるサンプリングを行い、得られた各状態点について、水素結合距離と水素結合角の数値から定めた水素結合パターンの判定基準を用いて水素結合行列を求めた。これを有向グラフの情報に変換し、水素結合パターンを決定した。 $(\text{H}_2\text{O})_n, n=3-8$ についてこの計算を実行し、水素結合パターン地図の領域へのアンサンブルの分布を求めた。エネルギー計算には水のポテンシャル関数TIP3Pを用いた。

$(\text{H}_2\text{O})_3$ についての結果をFig.5に示す。A-Gの水素結合パターンの内、エネルギー極小の構造として存在するものはA,C,Eの三個のみである。B,F,G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水素結合パターンである。A,C,Eの水素結合パターンを持つエネルギー極小構造のみを列挙し、基準振動解析によって自由エネルギーを求めた場合、本研究で求めたような分布を得ることはできない。

このような水素結合パターンの有限温度における分布を明らかにするには、単にサンプリングを行うだけでなく、水素結合パターンの解析を行うことが不可欠である。本研究では、水クラスターの座標の情報を水素結合パターンの情報に変換し、NVTアンサンブルを部分集合に分割することによって、有限温度における水素結合パターンの分布を明らかにすることができた。

このような水素結合パターンの有限温度における分布を明らかにするには、単にサンプリングを行うだけでなく、水素結合パターンの解析を行うことが不可欠である。本研究では、水クラスターの座標の情報を水素結合パターンの情報に変換し、NVTアンサンブルを部分集合に分割することによって、有限温度における水素結合パターンの分布を明らかにすることができた。

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).
- 2)“Hydrogen Bonding Patterns in Water Clusters: Trimer, Tetramer and Pentamer,”
T. Miyake and M. Aida, Internet Electronic Journal of Molecular Design, 2, 24–32 (2003)

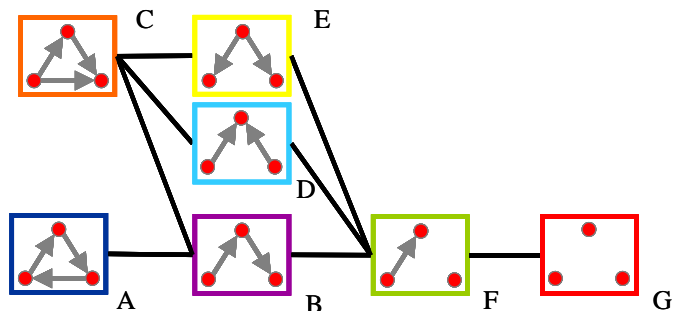


Fig. 4 水3分子系の水素結合パターン地図

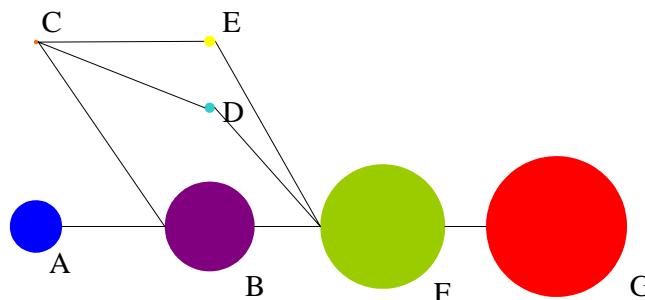


Fig. 5 300Kでの水素結合パターン地図上のアンサンブルの分布。各円の面積はその水素結合パターンでのアンサンブル数を反映。全ステップ数= 10^{10}