

水クラスターの水素結合パターンの分布と構造変化

(広島大院・理¹, 広島大QuLiS²) ○三宅 敏子^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}

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からproton-acceptorへの方向性を持ち、水素結合ネットワークの水素結合パターンには多くの異なる組み合わせが存在する。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に取り扱うことができる。

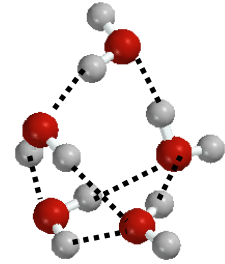


Fig. 1 水素結合ネットワーク

有限温度において水クラスターの水素結合パターンの変化は容易に起こる。トポロジ的に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。有限温度における水素結合パターンの分布を表す物理量は化学ポテンシャルである。本研究では、水クラスターのNVTアンサンブルを水素結合パターンに基づいて解析することによって、ある水素結合パターンを持つクラスターの化学ポテンシャルを算出した。また、クラスターにおける水素結合パターンの変化は、水素結合が形成・切断する過程の繰り返しである。本研究では、有限温度において実現しやすい水素結合パターンの変化について考察した。

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

有向グラフは、水素結合の結合関係の情報のみを持ち、水素結合パターンと一対一に対応する数学的表現である。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)。

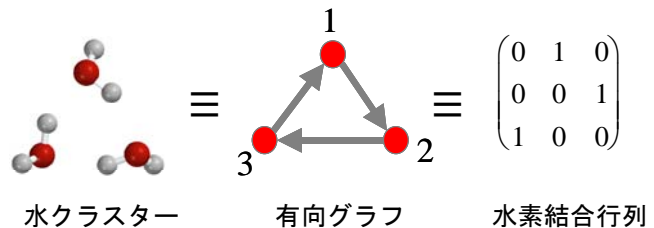


Fig. 2 水クラスターの水素結合パターンを表す有向グラフと、等価な行列表現

有向グラフは数学的に数え上げることが可能である。これによって、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が得られる。 $(\text{H}_2\text{O})_n, n=3-8$ 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)}。 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 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 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 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、水素結合パターンを帰属できる。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。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。この分割によって、全ての水素結合パターンについて、そのパターンを持つ水クラスターの標準化学ポテンシャルを算出することができる。本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n, n=3-8$ について、各水素結合パターンの標準化学ポテンシャルの相対値を算出した。水素結合パターンの判定には、水素結合距離と水素結合角の数値から定めた判定基準を用いた。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.4に示す。A-G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。

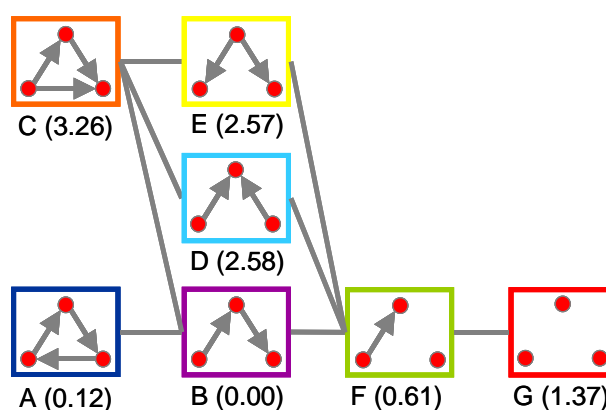


Fig. 4 水3分子系の水素結合パターン地図
(数字は250Kにおける標準化学ポテンシャルの相対的な値(kcal mol⁻¹))

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.4に示す。A-G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。

4. 有限温度における水素結合パターンの変化

有限温度において起こる水素結合パターンの変化は、水素結合の形成・切断の繰り返しであるとみなせる。水素結合の形成・切断によって起こるどのような水素結合パターンの変化も、水素結合パターン地図上の経路(path)である。ある水素結合パターンから別の水素結合パターンに到る経路には何通りもの組み合わせが考えられるが、これらの中に有限温度において実現しやすいものが存在する。これは、水素結合パターン地図を重みつきグラフとして表現することができる。本研究では、NVTアンサンブルを解析することによって、有限温度において実現しやすい構造変化の経路を明らかにした。

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).