

## 水クラスターの構造の温度依存性

(広島大院理<sup>1</sup>, 広島大*QuLiS*<sup>2</sup>) 三宅 敏子<sup>1,2</sup>, 相田 美砂子<sup>1,2</sup>

### 1. 序

水クラスター( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub>は、水分子が水素結合によって凝集した分子集積系であり、水素結合パターンの異なる多様な構造をとることができる。有向グラフは、proton-donor からproton-acceptorへの方向性を持った水素結合の結合関係を表す数学的表現であり、水素結合パターンを一意に表す。有向グラフを数え上げることによって、トポロジー的に可能な水クラスターの水素結合パターンを全て列挙することができる。有限温度にある水クラスターは、温度に依存して多様な構造に分布するが、トポロジー的に可能な水素結合パターンのうちのどれかに相当する構造をとる。水クラスターの構造の温度依存性は、水素結合パターンの分布によって表現できる。本研究では、MC法を用いて生成したNVTアンサンブルを、各水素結合パターンに相当する部分アンサンブルに分割することによって、各水素結合パターンに相当する自由エネルギーを算出した。

### 2. 計算手法

水クラスターの水素結合パターンは、有向グラフを用いて表現できる<sup>[1,2]</sup>。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.1)。

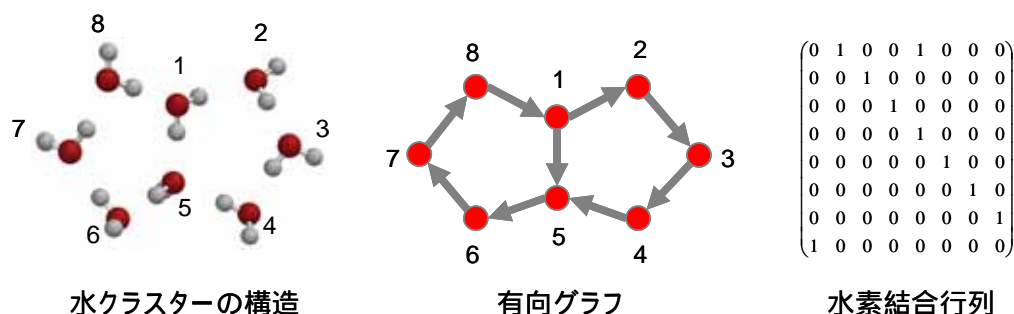


Fig. 1 水クラスターの水素結合パターンを表す有向グラフ、対応する水素結合行列。

水クラスターを構成する任意の2分子について、水素結合の有無を判断する基準が与えられていれば、ある configuration に対して水素結合パターンが一意に決定する。このような分類を用いると、水クラスターの NVT アンサンブルは、各水素結合パターンに相当する部分アンサンブルに分類できる。

( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>8</sub>について、以下のような計算を行った<sup>[3]</sup>。メトロポリスのアルゴリズムによって  $10^9$  の configuration を含むNVTアンサンブルを生成した。エネルギーの計算には、分子間相互作用のエネルギーを与えるポテンシャル関数TIP3Pを用いた。周期的境界条件を用いて密度が一定 ( $18 \text{ g l}^{-3}$ ) の条件を設定した。アンサンブルの各configurationについて、水素結合距離と水素結合角に基づく水素結合の判断基準を用いて水素結合行列を決定し、水素結合パターンを判定した。これによって、得られたNVTアンサンブルを部分アンサンブルに分割した。式(1)-(5)を用いて、各水素結合

パターン毎のヘルムホルツ自由エネルギー  $\bar{A}$ 、内部エネルギー  $\bar{U}$ 、エントロピー  $\bar{S}$  の相対値を算出した。

### 3. 結果と考察

T=200K に対して、得られた内部エネルギー、自由エネルギーの相対値を Figs. 2,3 に示す。最も内部エネルギーの低い水素結合パターンは、12A である (Fig. 2)。この構造はこの系の global minimum を与える構造であり、これは従来報告されているとおりである。これに対して、200K において自由エネルギーが最も低い水素結合パターンは、9A である (Fig. 3)。この水素結合パターンは、内部エネルギーとしては高いが、200K における分布としては最も多い。12A の構造はエネルギーとしては最も安定であるが、200K における分布としては NVT アンサンブルに大きな寄与をしていない。

水クラスターの系は、PES 上に多くの local minima を与える。従来、有限温度における構造の分布は、local minima に基づいた解析方法によって評価されてきた。一方、水クラスターの可能な水素結合パターンの中には、対応する local minima を与えないものも存在する。このような水素結合パターンをもつ構造は、従来の解析では考慮されていなかった。本研究は、座標空間を local minima に基づいて分割するのではなく、水素結合パターンに基づいて分割することに大きな特徴がある。これによって、local minima に対する分布とは異なる、実際に水クラスターがとっている水素結合パターンの分布を算出した。

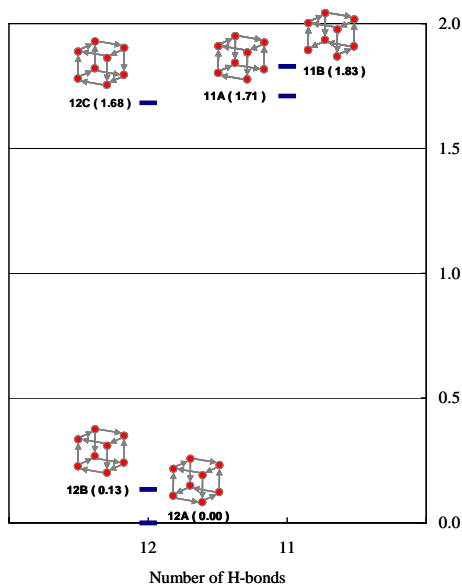


Fig. 2 200Kにおける内部エネルギーの相対値。括弧内の数字は相対値(kcal mol<sup>-1</sup>)。

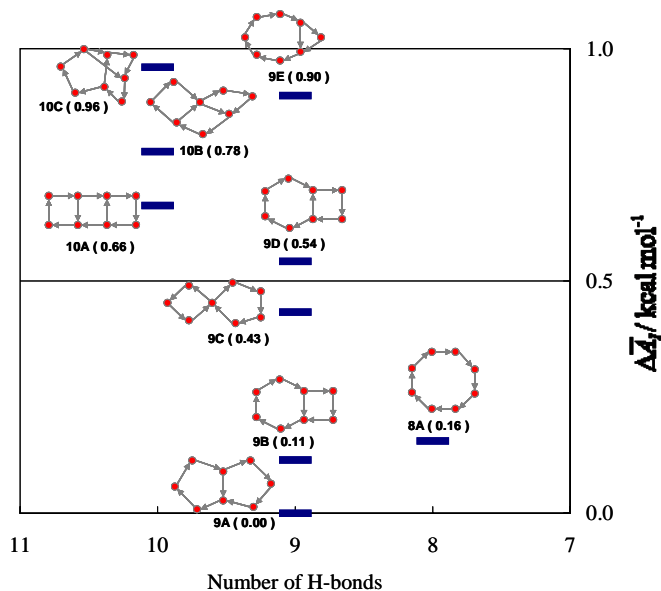


Fig. 3 200Kにおける自由エネルギーの相対値。括弧内の数字は相対値(kcal mol<sup>-1</sup>)。

### 参考文献

- [1] “Enumeration of topology-distinct structures of hydrogen bonded water clusters,” T. Miyake and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 363, 106–110.
- [2] “Hydrogen Bonding Patterns in Water Clusters: Trimer, Tetramer and Pentamer,” T. Miyake and M. Aida, *Internet Electron. J. Mol. Des.* **2003**, 2, 24–32.
- [3] “H-bond patterns and structure distributions of water octamer (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> at finite temperature,” T. Miyake and M. Aida, *Chem. Phys. Lett.* in press (2006).

$$\frac{Q_i}{Q} = \frac{N_i}{N_{total}} \equiv x_i \quad (1)$$

$$\Delta \bar{A}_{i-j}(T) = -RT \ln \frac{x_i}{x_j} = -RT \ln \frac{N_i}{N_j} \quad (2)$$

$$\Delta \bar{U}_{i-j}(T) = \langle E \rangle_i - \langle E \rangle_j \quad (3)$$

$$\langle E \rangle_i = \frac{\sum_{i \in I} E_i}{N_i} \quad (4)$$

$$\Delta \bar{A}_{i-j} = \Delta \bar{U}_{i-j} - T \Delta \bar{S}_{i-j} \quad (5)$$

Q: 全系の分配関数  
 Q<sub>i</sub>: 部分アンサンブル i の分配関数  
 N<sub>total</sub>: 全サンプル数  
 N<sub>i</sub>: 部分アンサンブル i のサンプル数  
 x<sub>i</sub>: 部分アンサンブル i のモル分率