

学位論文要旨

Theoretical study of hydrogen-bonded clusters based on the hydrogen-bonding network

(水素結合ネットワークに基づく水素結合クラスターの理論化学的研究)

赤瀬 大

水素結合は自然界に遍在し、様々な現象、機能に深く関わっている分子間相互作用である。その水素結合によって形成される水素結合クラスターは水素結合を反映した性質を示す。特に水分子は複数の水素結合を形成でき、水分子が関与する水素結合は協同性、多体効果が大きく水素結合の本数だけではなく水素結合ネットワークが重要である。この一連の研究では、水素結合ネットワークに着目し水素結合クラスターの理論化学的研究をおこなった。水素結合ネットワークを取り扱うために有向グラフを導入し、クラスターにおける可能な水素結合ネットワークを網羅した。水クラスターの系では有限温度での構造分布を水素結合ネットワークの分布として解析した。さらに、クラスターの双極子モーメント、水分子の双極子モーメントと水素結合ネットワークの関係について研究した。プロトン化水クラスターの系では、水素結合ネットワークの異なる様々な安定構造を探索し、その安定性の温度依存性を評価した。さらに、基準振動解析をおこない OH 伸縮振動の振動数と水素結合ネットワークの関係について解析した。

有限温度における水クラスターは安定構造から大きく外れた構造まで様々な構造をとって分布している。そこで、同じ水素結合ネットワークをもつ構造の集合を水素結合パターンとして定義し、ある温度、クラスターサイズにおける水素結合パターンの分布を算出した。NVT 一定の Monte Carlo (MC) シミュレーションをおこない、有限温度の水クラスターの構造を生成した。水のポテンシャルには全分子分極モデルである TTM2-R を使用し、多体相互作用を考慮した。各条件で 10^9 の構造をサンプリングし水素結合パターンにした。水 3 量体の場合、5 種類の水素結合ネットワークが可能で、5 種類すべての水素結合パターンが 200 及び 300K で出現した。200K では環状の水素結合ネットワークをもつ水素結合パターンが最も多く、鎖状の水素結合パターンが 2 番目に多く存在した。一方 300K では、2 つの水素結合パターンの順序が逆転し、鎖状の水素結合パターンの存在比が最も多くなった。環状の水素結合パターンは 3 本の水素結合を有し、最安定構造も含むなどポテンシャルエネルギーが低く低温で存在比が多い。一方、鎖状の水素結合パターンには安定構造が存在しない。しかし、水素結合が 2 本と環状のパターンより少なくエントロピー的に有利なためより高温で多く分布する。水素結合ネットワークに基づく解析により、このような安定構造の存在しない領域の重要性を見いだした。4 量体から 6 量体では、200 および 300K で環状の水素結合パターンの存在比が最も多い。7 量体では、200K でダブルリングの水素結合ネットワークを有するパターンが、

300K で環状の水素結合パターンが最も多く存在する。8 量体では、200K で立方体状、300K でダブルリングの水素結合ネットワークを有するパターンが最も多く存在する。クラスターサイズが大きくなると、出現する水素結合パターンの種類が指数関数的に増加するが、最も多く存在する水素結合パターンの存在比は減少する。また、クラスターを構成する水分子は周りの水分子との相互作用により双極子モーメントが変化する。その双極子モーメントの変化が水分子の局所的な水素結合ネットワークに依存することを見いだした。とくに、ダブルアクセプターダブルドナーの水分子はクラスター中においても大きな双極子モーメントを示し、10 量体の 300K のアンサンブル平均がバルクの水における水分子の双極子モーメントとほぼ等しい値を示すことを見いだした。

プロトン化水クラスター8 量体について、水素結合ネットワークの異なる安定構造の大局的な探索を2つの独立な手順でおこなった。1つ目の手順は、高次元アルゴリズム (Hamiltonian algorithm) を用いる方法である。高次元アルゴリズムでは、仮想的な運動エネルギーをもつハミルトニアンを用いて MD シミュレーションをおこなうことで、初期構造に依存することなく様々な構造を探索できる。この高次元アルゴリズムに非経験的分子軌道法を組み合わせ、HF/6-31G*レベルで MD シミュレーションをおこなった。トラジェクトリーから構造をサンプルし、同じ計算レベルで構造最適化をおこない多くの安定構造を得た。得られた安定構造を、さらに MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化することで 51 種類の水素結合ネットワークの異なる安定構造を得た。2つ目の手順は、超球面探索法を利用する方法である。プロトン化水クラスター8 量体の系について超球面探索法を用いた構造探索が報告されていたので、その結果を利用しさらに MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化することで 109 種類の水素結合ネットワークの異なる安定構造を得た。2 種類の独立な手順によって得られた安定構造を、水素結合ネットワークの重複を考慮に入れて統合することで、最終的に 134 種類の異なる水素結合ネットワークを持つ安定構造を得た。134 の安定構造は相対エネルギーで 63.3 kJ/mol、ゼロ点エネルギー補正した相対エネルギーで 43.3 kJ/mol の範囲にあり、最安定構造は Eigen 型の構造である。調和振動子近似のもとで振動の分子分配関数から 134 の安定構造の存在比の温度依存性を算出した。その結果、140K 以下の低温では、ポテンシャルエネルギーの低い Eigen 型の最安定構造が支配的だが、150–250K の温度範囲で Zundel 型の異性体の存在比が最も高くなり、それより高い温度では別の鎖状の水素結合ネットワークの異性体の存在比が多くなった。Zundel 型の構造が支配的になるという結果は実験の結果と一致する。また、プロトン化水クラスターに存在する OH を局所的な水素結合ネットワークで 10 種類に分類することで、対応する OH 伸縮の基準振動数が特定の領域に現れることを示した。この振動数の領域はクラスターの水素結合ネットワークにほとんど依存しないため、実験スペクトルの解析に有用である。

これらの一連の研究を通して、水素結合ネットワークに基づく解析が水素結合クラスターに対して非常に有用であることを示した。この解析は他の水素結合ネットワークを有する系に対しても応用可能である。