

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	赤 瀬 大
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1・2 項該当		
論文題目			
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)			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	相 田 美砂子
	審査委員	教 授	江 幡 孝 之
	審査委員	教 授	山 崎 勝 義
〔論文審査の要旨〕			
<p>水素結合は自然界の様々な現象や機能に深く関わっている相互作用である。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、多体効果が大きい。さらに、その協同性や多体効果の大きさは、水素結合ネットワークの種類に依存する。すなわち、水素結合の本数だけではなく、水素結合ネットワークの違いが、クラスターの性質に大きな影響を及ぼす。本論文では、水素結合ネットワークを有向グラフ (digraph) により表し、水素結合ネットワークに基づいて水素結合クラスターのさまざまな性質が特徴づけられることを示している。</p> <p>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、クラスター的双極子モーメント、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性を明らかにしている。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と、OH 伸縮振動の振動数と水素結合ネットワークの関係性について明らかにしている。</p> <p>ある温度において水クラスターは安定構造から大きく外れた構造も含め、様々な構造をとって分布している。そこで、本論文の著者は、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、あるクラスターサイズにおける水素結合パターンの分布を次のようにして得ている。まず、NVT 一定の Monte Carlo シミュレーションをおこない、ある温度において水クラスターの構造を発生させ、次に、発生した個々の構造の XYZ 座標から水素結合ネットワークを判別し、水素結合パターンの分布を得る。水のポテンシャルには全分子分極モデルである TTM2-R を使用している。これは多体相互作用を考慮しているポテンシャルである。</p> <p>水 3 量体の場合、5 種類の水素結合ネットワークの生成が可能であり、5 種類すべての水素結合パターンが 200 K 及び 300 K で出現した。200 K 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 300 K 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</p>			

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、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、このようにポテンシャルエネルギー曲面上に安定構造の存在しない領域に相当する構造が、ある温度においては多く存在する可能性があることを示したことは、概念的に非常に重要である。

液相における水分子の双極子モーメントが孤立水分子より大きいことは良く知られている。本論文の著者は、水クラスターの解析から、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し、その双極子モーメントの変化は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。特に、ダブルアクセプターダブルドナー (*ddaa*) 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、300 Kにおける10量体中の *ddaa* の水分子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。すなわち、バルクの水分子の双極子モーメントが孤立水分子より大きいのは、水素結合ネットワークの形成に起因することを明らかにした。

プロトン化水クラスターは、 H_3O^+ を根として、根付有向グラフ (rooted digraph) を用いて表すことができる。プロトン化水クラスターの場合、水クラスターよりさらに多くの種類の構造をとりうる。プロトン化水クラスターとしての特徴をもつことを条件に入れて、可能な構造の数を求めることはできるが、中程度の大きさのクラスターでも、すべての構造を網羅的に得ることは困難である。本論文の著者は、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試み、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化することで、最終的に134種類の異なる水素結合ネットワークをもつ安定構造を得た。134個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であるが、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これまでに発表されている実験による結果と一致している。

さらに、本論文の著者は、プロトン化水クラスターに存在するOH基を、局所的な水素結合ネットワークの違いに基づいて10種類に分類している。それらのOH伸縮の基準振動数が、クラスターの種類にほとんど依存せず、その水素結合ネットワークに依存し、特定の領域に現れることを見出した。

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が示す性質を理解するために非常に有用であることが示された。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。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) “Distribution of Topologically Distinct Isomers of Water Clusters and Dipole Moments of Constituent Water Molecules at Finite Atmospheric Temperatures,”

Dai Akase, Misako Aida

The Journal of Physical Chemistry A, **118**, 7911-7924 (2014).

(2) “A comprehensive search of topologically distinct local minimum structures of protonated water octamer and the classification of O–H topological types,”

Dai Akase, Hiroyuki Teramae, Misako Aida

Chemical Physics Letters, 618, 51-56 (2015).

参考論文

(1) “Digraphs in Chemistry: All Possible Structures and Temperature- Dependent Distribution of Water Clusters,”

Misako Aida, Dai Akase, Hideo Doi, Tomoki Yoshida,

Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends, pp.49–68, eds. J. Leszczynski, M. K. Shukla, Springer Netherlands, (2012).

(2) “Universal scaling of potential energy functions describing intermolecular interactions. II. The halide-water and alkali metal-water interactions,”

Jasper C. Werhahn, Dai Akase, Sotiris S. Xantheas,

Journal of Chemical Physics, **141**, 064118 (2014).