

1D1a

水クラスター異性体の相対的安定性： 化学ポテンシャルのシミュレーションによる算出

広大院理・広島大 QuLiS
○三宅敏子・相田美砂子

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。水素結合は方向性を持ち、水素結合パターンの組み合わせに起因する多くの異性体が存在する。有限温度における異性体の分布を表現する物理量は、熱力学ポテンシャルである化学ポテンシャルである。本研究では、モンテカルロシミュレーションによって各異性体の化学ポテンシャルを算出した。

2. 水クラスターの水素結合パターン

水クラスターのトポロジ的に可能な異性体は、水素結合パターンを表す有向グラフ(Fig. 1)を数学的に数え上げることによって全てを網羅することができる。これまでに、(H_2O)_n, n=3-8 について、水素結合パターンの数え上げを行った([1], [2])。水3分子系の場合、可能な水素結合パターンは Fig. 2, A-Gの7通りのみである。

3. 化学ポテンシャルの算出

本研究では、モンテカルロシミュレーションによって水クラスターの NVT アンサンブルを生成し、得られたアンサンブルを水素結合パターンによって分類した。また、各異性体の平均エネルギー、化学ポテンシャル等の熱力学量を算出した。水3分子系のポテンシャルエネルギー面において、A, C, E の水素結合パターンを持つ local minima が存在する。B, F, G の水素結合パターンに相当する local minima は存在しないが、これらはある温度において化学ポテンシャルが低くなり、相対的に安定となる水クラスターの異性体である。このように、有限温度において相対的に安定である異性体は、構造最適化によって得られる異性体とは異なる。

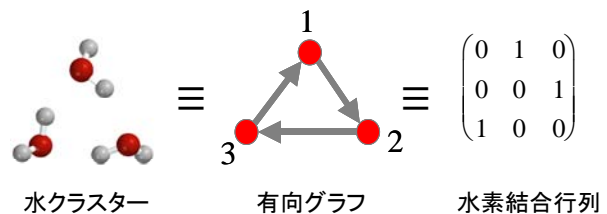


Fig.1 水クラスターの水素結合パターンを表す有向グラフと、等価な行列表現

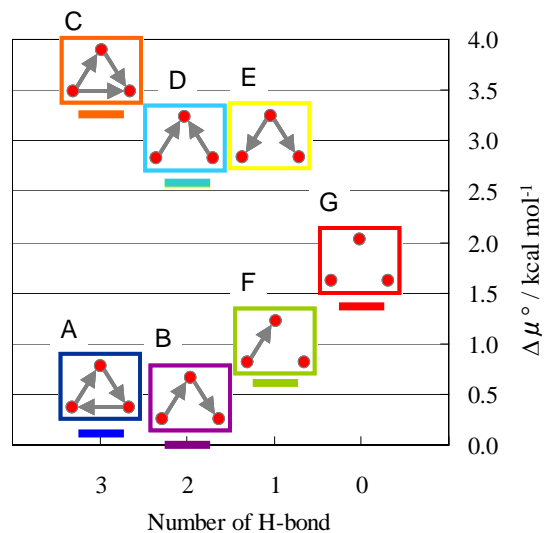


Fig. 2 250Kにおける化学ポテンシャルの相対的な数値

[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)