

# 水クラスター：グラフと理論化学計算の融合

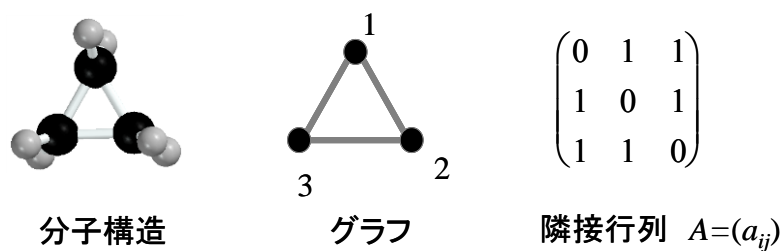
相田 美砂子

(広島大学大学院理学研究科化学専攻, 広島大学量子生命科学プロジェクト研究センターQuLiS)

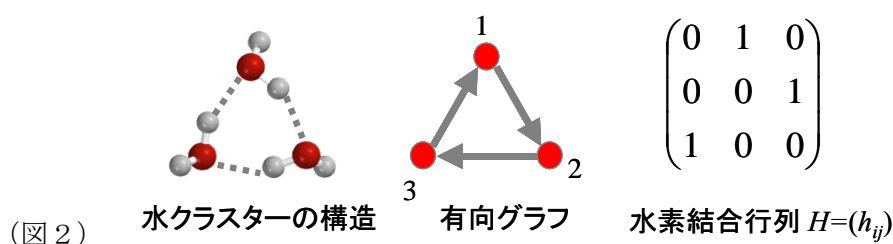
「ポテンシャルエネルギー曲面の底」という意味で分子の「安定構造」を求める手法は、現在、化学の分野で広く受け入れられている。しかし、分子クラスターのように構造変化がおりやすい系では、ある条件（温度、圧力、濃度）において観測される分子クラスターの「構造」は、必ずしも「エネルギー極小構造」であるとは限らない。分子クラスターの連結パターンに注目することによって、分子シミュレーションの結果を、XYZ座標ではなく、パターン別の分布として得る手法を提案する。これによって、温度や圧力に依存した「構造分布」を、「パターン分布」として算出する。rigidな分子ではなく、floppyな分子集合体に広く有用な手法である。

## 〔1〕分子構造とグラフ

化学の分野とグラフ理論との関係は良く知られている。分子構造は「グラフ」と対応している。また、結合パターンは「隣接グラフ」で表現することができる。



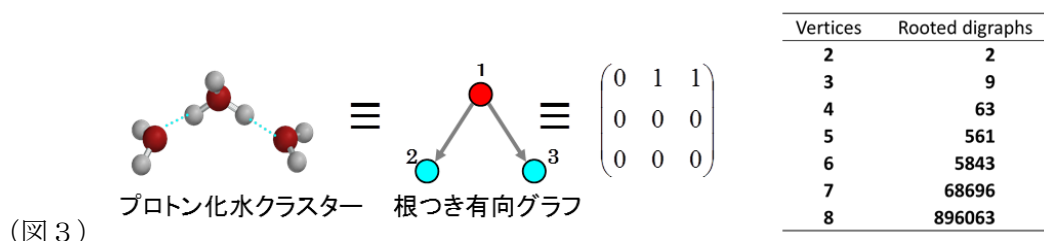
この考え方を発展させ、水クラスターの構造を「有向グラフ」に対応させ、また、水分子の水素結合パターンを表現する行列を「水素結合行列」と名づける。このようにして、水クラスターの「構造」を表現し、とりうる可能なクラスターの構造の種類の上限を、「数え上げ」によって得ることができる(1, 2)。表1に、水分子数が8までのクラスターについて、可能な数を示す。



水分子数	グラフ	有向グラフ	有向グラフ (非連結グラフを含む)
2	1	1	2
3	2	5	7
4	6	22	30
5	21	161	196
6	78	1406	1640
7	353	14241	16152
8	1929	164461	183120

(表1)

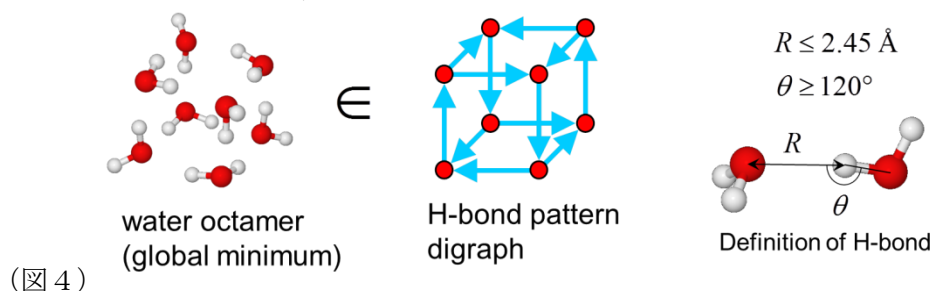
ここで重要な点は、組合せとして可能な上限値がわかる、ということである。さらに、同様の手法はプロトン化水クラスターにも適用可能である(4, 5, 6)。



Vertices	Rooted digraphs
2	2
3	9
4	63
5	561
6	5843
7	68696
8	896063

## 〔2〕水クラスターの構造の分布

これまでの多くの理論化学計算によって、水八量体の安定構造は立方体型であることはよく知られている。水八量体の系について、水分子間ポテンシャルとして TIP3P を用い、モンテカルロ法を適用して、水素結合パターンの分布の温度変化を求めた(3)。また、最近、より信頼性の高いポテンシャル関数 TTM2-R を用いて水三量体から八量体までの水素結合パターンの分布を求めた(7)。水素結合パターンの分布を求めることによって、パターン間の相対的自由エネルギー、相対的内部エネルギー、相対的エントロピーを求めることができる。「エネルギー極小構造」ではないけれども、同じ連結パターンをもつクラスターの集合体として、クラスターの自由エネルギーや双極子モーメントを求めることは、有限温度の系においては特に重要な概念である。



## REFERENCES

- (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).
- (3) “H-bond patterns and structure distributions of water octamer (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> at finite temperatures,” T. Miyake and M. Aida, *Chemical Physics Letters*, **427**, 215-220 (2006).
- (4) “Enumeration of Topology-Distinct Structures and Possible Stable Structures of protonated water clusters, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> (n≤5),” M. Jieli, T. Miyake and M. Aida, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **80** (11), 2131-2136 (2007).
- (5) “Classification of OH Bonds and Infrared Spectra of the Topology-Distinct Protonated Water Clusters H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub> (n≤7),” M. Jieli, and M. Aida, *Journal of Physical Chemistry A*, **113** (8), 1586-1594 (2009).
- (6) “Digraphs in Chemistry: All Possible Structures and Temperature-Dependent Distribution of Water Clusters,” M. Aida, D. Akase, H. Doi and T. Yoshida, *Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends*, pp.49-68, eds. Jerzy Leszczynski, Manoj K. Shukla, Springer Netherlands, 2012.
- (7) “Distribution of Topologically Distinct Isomers of Water Clusters and Dipole Moments of Constituent Water Molecules at Finite Atmospheric Temperatures,” D. Akase and M. Aida, *Journal of Physical Chemistry A*, in press (2014). DOI: 10.1021/jp504854f