

氏名(本籍地)	王 祺 (WANG Qi)	(中国)
学位の種類	博士(理学)	
学位記番号	博 甲 第 6671 号	
学位授与年月日	平成 25 年 7 月 25 日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
審査研究科	数理物質科学研究科	
学位論文題目	Nuclear quantum effects and geometric isotope effects on small halide-ion-water clusters by path integral molecular dynamics simulations (経路積分分子動力学シミュレーションによる小さなハライドイオン水和クラスターの核 の量子効果と幾何学的同位体効果の研究)	
主査	筑波大学教授(連携大学院)	理学博士 長嶋 雲兵
副査	筑波大学教授	理学博士 齋藤 一弥
副査	筑波大学教授	理学博士 守橋 健二
副査	筑波大学教授	博士(理学) 石橋 孝章

## 論 文 の 要 旨

本研究では、小さなハライドイオン水和クラスターの構造に対する、核の量子効果と幾何学的同位体効果について、経路積分分子動力学シミュレーション(PIMD)を用いて解析を行った。通常の水同士の水素結合より強い分子間相互作用であるイオン性水素結合は、水溶液中でのプロトン輸送をはじめとする様々な水溶液の動的性質を支配する重要な相互作用であるばかりでなく、タンパク質のフォールディングに見られるような様々な生化学的現象に重要な役割を果たす。ナトリウム陽イオン水和物やフッ素陰イオン水和物のような、強いイオン-水相互作用を持つイオン水和物は、水の水素結合ネットワーク構造を破壊することが知られているが、塩素陰イオン水和物のように比較的通常の水同士の水素結合に近い弱いイオン性水素結合を持つイオン水和物は、水の水素結合をより強固にすることが定性的に言われている。

イオン水和クラスターの構造について、多くの実験的・理論的努力が積み重ねられてきたが、特に陰イオン水和クラスターの構造は、現在でもなおその詳細が明らかではない。それは、弱いイオン水素結合に起因する多くの準安定構造の存在のためである。例えば陰イオン水和クラスターの振動スペクトルは測定温度のわずかな違いによって、微妙に異なっていることが知られており、また強いとは言え化学結合に比べると2桁も小さな相互作用であるイオン性水素結合によって形成される陰イオン水和クラスターは、多くの準安定構造の重ね合わせとして観測されるために、そのスペクトルは非常に複雑になる。さらに、そのスペクトルには、水素/重水素(H/D)同位体効果も大きいことが知られており、H/D 同位体効果による陰イオン水和クラスター構造の違いも大きいと言われている。

他方理論的研究として非経験的分子軌道計算法を用いた研究が多くなされている。通常非経験的分子軌道法による平衡構造の最適化とそれに基づく振動解析では、実験で観測される陰イオン水和クラスターの複雑なスペクトルを完全に説明することは難しい。それは、定性的に陽イオンの電荷は原子核の中心に局在化するが、陰イオンのそれは非局在化するためであると言われている。また非経験的分子軌

道法は、核の量子効果を含まないために、核の量子効果と幾何学的同位体効果を直接議論することができない。

そこで本研究では、核の量子効果と温度依存性、両者を陽に取り込んだ PIMD を用いて、塩素負イオン水和クラスターの構造にたいする、核の量子効果と H/D 同位体置換に関する幾何学的同位体効果を解析した。また温度依存性のみの効果を見るために、核の量子効果を含まない古典的分子動力学シミュレーション (CMD) もあわせて実行した。

本研究の PIMD および CMD で用いられたポテンシャルは半経験的分子軌道法 PM6-DH+ に基づくポテンシャルであり、塩素負イオン水和クラスターの場合、拡張関数を加えた 2 重と基底関数 aug-cc-pVDZ を用いた高精度な MP2 法や B3LYP 法にほぼ匹敵するポテンシャル形状を持つことを確認した。PM6-DH+ に基づくポテンシャルの計算時間は MP2 法や B3LYP 法に比べ 2 桁以上早く、これを用いることで高効率に PIMD や CMD を実行可能である。

核の量子効果を含む PIMD の構造分布は CMD のそれに比べ広く、またその平均構造は、重原子間の距離が短くなっている。この結果からは核の量子効果はポテンシャル面をより浅くするため構造分布の広がりを与え、平均構造の違いからイオン-水間のイオン性水素結合および、水-水間の水素結合両者を強める効果があることが判った。また H/D 同位体置換による幾何学的同位体効果は、H の場合に比べイオン-水間のイオン性水素結合および、水-水間の水素結合両者を弱める傾向があることが判った。これは、D の方が核の広がりが小さく、電子を核中心に多く引きつけるため、D の正電荷が H のそれに比べ小さくなるからである。また D 置換した場合、イオン-水間のイオン性水素結合の弱まり方のほうが大きい。結果的に水-水間の水素結合が重要となる第二水和圏の形成が促進されることが観測された。

また、フッ素のイオン-水間のイオン性水素結合に比べ塩素のそれは弱い。塩素イオン水和クラスターの場合は先の D 置換の場合と同様、相対的に水-水間の水素結合が重要となる第二水和圏の形成が促進される。これは、塩素陰イオン水和物のように比較的通常の水同士の水素結合に近い、弱いイオン性水素結合を持つ水和物は、水の水素結合をより強固にするという実験的知見を支持する。

強い相互作用である分子結合に比べ弱い相互作用であるイオン水素結合系では核の量子効果は大きく、それに伴う H/D 同位体置換による幾何学的同位体効果は、イオン水和クラスターの構造を理解する上で重要であることが判った。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本研究で用いられた経路積分分子動力学シミュレーション PIMD は、核の量子性を古典論的に取り扱うことを可能とした方法であり、本研究で対象とした塩素陰イオン水和物のような弱い相互作用が支配的で多くの準安定構造をもつ系の構造の分布を見る方法として妥当な方法である。特に PIMD は核の量子性を陽に取り扱う事が可能であるため、核の同位体効果を直接取り扱う事ができるだけでなく、基本的に電子の作るポテンシャル上での動力学であるので、系の温度も陽に取り扱う事が可能な方法である。

本研究では、従来より定性的に知られている「ナトリウム陽イオン水和物やフッ素陰イオン水和物のような強いイオン-水相互作用を持つ水和物は、水の水素結合ネットワーク構造を破壊し、塩素陰イオン水和物のように比較的通常の水同士の水素結合に近い弱いイオン性水素結合を持つ水和物は、水の水素

結合をより強固にする」という実験的知見を支持する結果を得ており、弱い相互作用系では、核の量子効果を陽に取り扱う方法の重要性を示した。また、D 置換による同位体効果がイオン性水素結合および水素結合を共に弱め、それが D 置換による核の広がり減少に伴う電荷の現象に起因することを明らかにした。

審査は、取り上げた現象の解析に対する方法論の妥当性と結論の重要性について吟味された本研究では、弱い相互作用系における、核の量子効果を陽に取り扱う方法を用いたシミュレーションの重要性を示し、核の量子効果が幾何学的同位体効果に与える影響とその解釈に関する新たな知見を見いだしたことを認めた。H/D 置換により引き起こされる現象の詳細な解析は水溶液化学や生化学でのメカニズム及び反応性を理解する上で極めて重要となる。

本論文で得られた結果は汎用的であり、また、用いられた PIMD は核の量子効果及び分子の H/D 同位体効果を研究するための強力なツールであり、化学分野だけでなく、物理や他の学際的分野の理解及び発展に寄与することが認められた。本研究の今後の課題として、構造の分布だけではなく振動スペクトルの再現のように、実験的観察結果と直接比較が可能な物理量の計算方法の開発があげられる。

#### 〔最終試験結果〕

平成 25 年 6 月 24 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。