

1P110

有限温度における $(\text{H}_2\text{O})_6$ の水素結合パターンと $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定構造

(広島大院・理¹, 広島大 QuLiS²) ○赤瀬 大^{1,2}, 相田 美砂子^{1,2}

【序】

水素結合クラスターでは、水素結合ネットワークのトポロジー、すなわち水素結合パターンがクラスターの性質に大きく影響する。中性の水素結合クラスターに電荷をもつプロトンや余剰電子を導入すると、安定な水素結合ネットワークも大きく変化する。負の電荷をもつ水和電子クラスターは、溶媒和電子のモデルとして広く研究されてきた。特に、サイズの小さいクラスターは、水クラスターの双極子モーメントと余剰電子との相互作用により、余剰電子が水クラスターの表面に束縛される surface-bound 状態をとる。surface-bound のクラスターでは、余剰電子を安定化させるため、水クラスターの部分の双極子モーメントが大きくなるように水素結合ネットワークを形成している。

本研究では、有限温度下で存在する双極子モーメントの大きな水クラスターが、その双極子で余剰電子を捕獲する描像を想定し、6量体水クラスターについて、有限温度の中性のクラスターの水素結合パターンの分布を利用した。自由エネルギーが低く双極子モーメントの大きな水素結合パターンのクラスターに余剰電子を付加し、量子化学計算により構造最適化をおこなった。そして、様々な水素結合ネットワークをもつ水和電子クラスターの安定構造の探索を試みた。

【計算手法】

全原子分極モデル TTM2-R¹ を用いて、 $(\text{H}_2\text{O})_6$ のモンテカルロ (MC) シミュレーションをおこなった。NVT 一定 ($T=200\text{K}$) のシミュレーションをおこない、 10^9 の構造をサンプリングして各水素結合パターンの出現頻度を求め水素結合パターンの自由エネルギー ΔA を求めた。また、双極子モーメントのアンサンブル平均 $\langle \mu \rangle$ を水素結合パターンごとに求めた。水素結合の有無は距離 $\text{H}\cdots\text{O}$ および角度 $\text{OH}\cdots\text{O}$ の構造パラメータで判定し、水素結合パターンを決定した。

MC シミュレーションで出現した中性クラスターの構造を初期構造として、電子を付加し水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の構造最適化をおこなった。MC シミュレーションの結果から、出現数が多く (自由エネルギーが低く)、双極子モーメントが大きい水素結合パターンを抽出し、各水素結合パターンで、最も双極子モーメントが大きい構造を初期構造に選択した。計算プログラムには Gaussian 09 を使い、計算レベルは MP2、基底関数には aug-cc-pVDZ にさらに diffuse の関数を加えたものを使用した。(MP2/aug-cc-pVDZ+diff(sp,s))

【結果と考察】

Fig. 1 に、MC シミュレーションから得られた各水素結合パターンの双極子モーメントのアンサンブル平均を自由エネルギーに対してプロットした。それぞれの点が、異なる水素結合パターンを表しており、全部で 714 のパターンが得られた。得られた水素結合パターンのうち $\Delta A \leq 6.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\langle \mu \rangle \geq 3.0 \text{ D}$ を満たす 184 の水素結合パターン (Fig. 1、青) を構造最適化の初期構造とした。

構造最適化の結果、184 の初期構造はすべて stationary point に到達した。基準振動解析により、180 の安定構造と 4 つの TS であることを確認した。得られた安定構造を MC シミュレーション

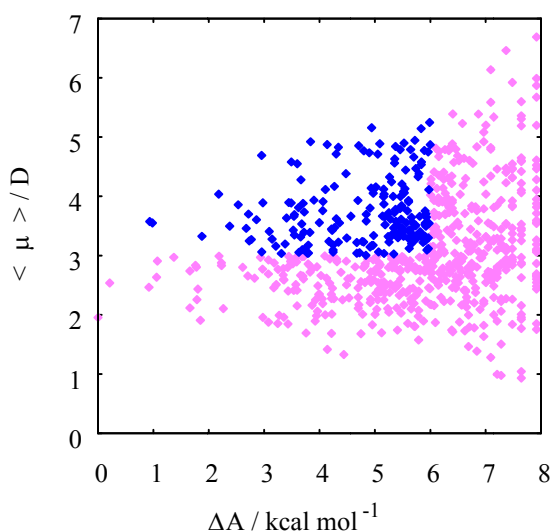


Fig.1 水素結合パターンは双極子モーメントと自由エネルギー

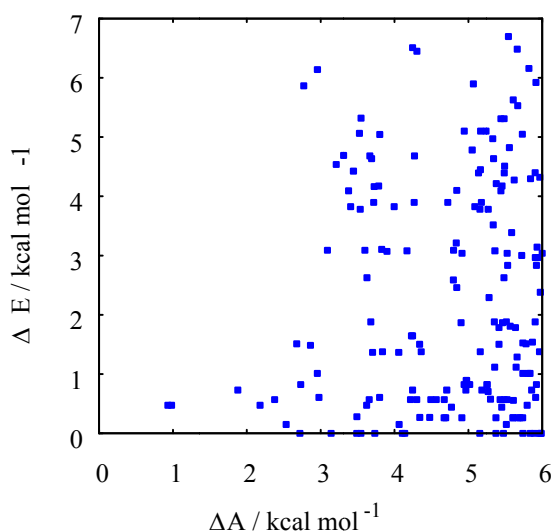


Fig.2 安定構造のエネルギーと水素結合パターンの自由エネルギー

で用いたのと同じ基準で水素結合パターンを判定すると、63種の水素結合パターンに分類された。すなわち、少なくとも63種のトポロジ的に異なる $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定構造が得られた。32の安定構造が初期構造の水素結合パターンを保ったまま収束し、17の安定構造が初期構造に用いた180の水素結合パターンとは異なる水素結合パターンに収束した。

Fig.2に、水和電子クラスターの安定構造のエネルギーとMCシミュレーションで得られた水素結合パターンの自由エネルギーを示す。自由エネルギーの低い水素結合パターンの初期構造が水和電子クラスターの最安定構造に収束しているわけではない。これは、水クラスターと水和電子クラスターでは安定な水素結合パターンが異なるためである。

Fig.3(a)に、構造最適化によって得られた最安定構造のSOMOの分子軌道図を示す。クラスター表面に余剰電子が束縛されたsurface-bound状態である。Fig.3(b)に、最安定構造の水素結合パターン、および、そのパターンに収束した初期構造の水素結合パターンのグラフを示す。自身を含む16の異なる水素結合パターンの初期構造から同じ構造に収束した。これは、収束した63種のパターンの中でも最多である。このことは、様々な水素結合ネットワークの水和電子クラスターから、容易に構造変化してこの安定構造に緩和できることを示唆している。

【参考文献】

(1) C. J. Burnham and S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1500 (2002).

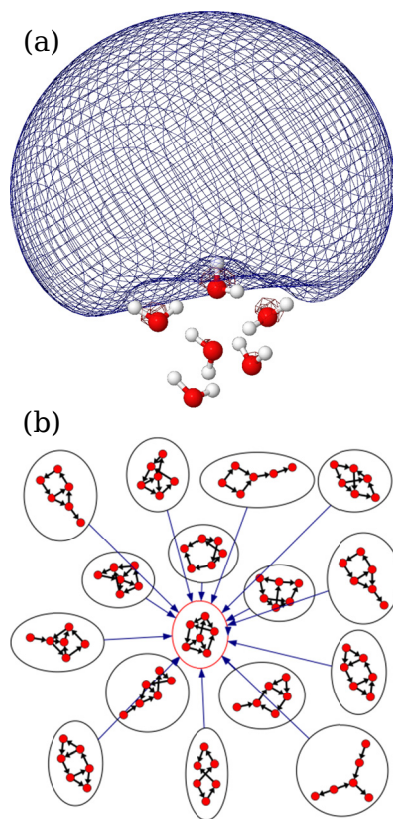


Fig.3 (a)水和電子クラスターの最安定構造。(b)水素結合パターンの変化。赤線で囲まれたパターンが最安定構造に対応する。青矢印は構造最適化前後の関係を示す。