

量子化学計算による氷 I_h の OH 伸縮振動波数と 水素結合構造の相関解析

(京都大・化研¹・広島大院・理²) ○下赤卓史¹・勝本之晶²・長谷川健¹

【序論】氷 I_h は、六方晶の結晶構造を有し、水分子がいずれも4配位した水素結合ネットワークを形成している。D₂O中に少量のHDOを固溶させた氷 I_h で観測される、HDO分子のuncoupled OH伸縮振動 (ν_{OH}) バンドは、液体状態の幅広いuncoupled ν_{OH} バンドに比べて鋭く、かつ低波数にピークをもつ。^[1]これは、氷 I_h においては、液体中に比べ強い水素結合を形成していることを示す。液体中においても、4配位した水分子が多くを占めることが示唆されており、氷 I_h のuncoupled ν_{OH} バンドが低波数に現れる現象は、各分子が4配位していることでは説明できない。我々はこれまで、振動分光法によって観測される、水の ν_{OH} バンドの解析に水素結合の協同性を考慮するため、水素供与側 (D) と受容側 (A) の対 (DA) 上の水素結合部位における結合数を変数とした、水素結合パターンを導入し、DA間の結合強度と関係があることを、量子化学計算を用いて調べてきた。^[2,3]この方法では、DA上の水素結合パターンを、 $d_D a_D D A d_A a_A$ (d, a はそれぞれDもしくはAに対する水素供与、受容数) と表記する。また、それぞれのパターンにおけるDA間の結合強度の指標として、強度因子 $M_{OH} = -d_D + a_D + d_A - a_A$ を用いる。水の水素結合パターンはfree (水素供与していないOH)、および結合強度が弱い順に $M_{OH} = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ の8種類に分けられ、気相に存在する複数のガスクラスター (A群) ($(H_2O)_n$ ($n = 1-8$)) の量子化学計算により得られる波数と相関があった。^[2]4配位の分子が多く存在する液体の水および氷 I_h は、いずれも $M_{OH} = 2$ に帰属される12DA21のパターンと表記でき、それぞれの実測のuncoupled ν_{OH} バンドのピークは、量子化学計算で得られた $M_{OH} = 2$ の波数域に現れる。本研究では、分子動力学計算により予測された、水中の酸素原子の相対位置を取り入れたモデルクラスター (B群) ($(H_2O)_n$ ($n = 8-11$))^[4]について、新たに量子化学計算を行った。B群に属するクラスターは4員環から7員環の環の組み合わせで構成され、水素結合は氷 I_h のようにOH...O結合角がほぼ180°である。A, B群の、 $M_{OH} = 2$ に帰属される波数に着目し、波数と水素結合構造の関係を調べ、氷 I_h のuncoupled ν_{OH} バンドが、液体状態に比べ低波数に現れる原因を明らかにする。

【計算】量子化学計算は、Gaussian 03プログラムを用い、密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G**) で構造最適化および基準振動解析を行った。基準振動解析は、着目したOH以外の水素原子を全て重水素原子で同位体置換して行い、uncoupled ν_{OH} モードの波数を得た。得られた基準振動の波数值 ν_{harm} から回帰式 $\nu_{OH} = \nu_{\text{harm}}(1.184 - 0.00006 \nu_{\text{harm}})$ ^[2]を用いて ν_{OH} を得た。

【結果と考察】Fig. 1にB群の量子化学計算により得られたuncoupled ν_{OH} の波数を、対応するOHの結合距離に対してプロットした結果を示す。同じ M_{OH} に帰属される波数は類似した波数領域に現れ、 M_{OH} との相関があった。今回着目する、 $M_{OH} = 2$ は、01DA10, 02DA11,

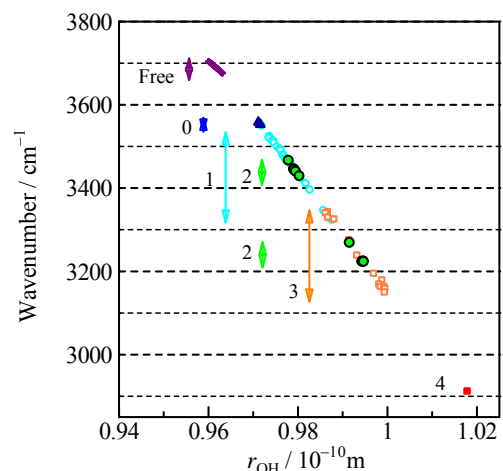


Fig. 1. Relationship between the uncoupled ν_{OH} wavenumbers and r_{OH} for water clusters.

11DA20等のパターンがあり、プロット（緑）は二つの波数域に分裂し、数点が低波数（3200 - 3300 cm^{-1} ）に現れている。これは、 $M_{\text{OH}} = 2$ の中でも特異的に強い水素結合が存在することを意味する。この原因を明らかにするために、さまざまな分子幾何配置との関係を調べた。その結果、D分子が水素受容する分子（ $\text{H}_a\text{H}'_a\text{O}_a$ ）における、Dと水素結合を形成していない $\text{H}'_a\text{O}_a$ と、DA間の水素結合を形成する O_DH_D がなす二面体角 τ （ $-180^\circ \leq \tau \leq 180^\circ$ ）（Fig. 2）と相関があることがわかった。Fig. 3に、A, B群それぞれの $M_{\text{OH}} = 2$ に帰属されるuncoupled ν_{OH} の波数を $|\tau|$ に対してプロットした結果を示す。uncoupled ν_{OH} のほとんどが高波数領域（3350 - 3500 cm^{-1} ）に現れるのに対して、 $|\tau|$ が 160° 以上の場合、特異的に低波数領域（3200 - 3300 cm^{-1} ）に現れる。つまり、DA間の結合強度は、DA上の水素結合パターンだけでなく、Dが水素受容する水分子の配向にも影響されることがわかる。また、実測の氷 I_h のuncoupled ν_{OH} バンドは、3207 cm^{-1} に現れることから^[1]、氷 I_h の結晶中の水素結合は、

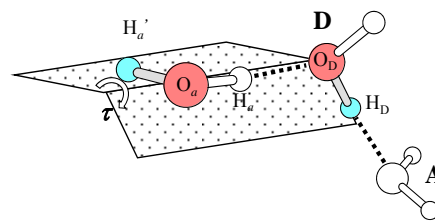


Fig. 2. Definition of dihedral angle τ .

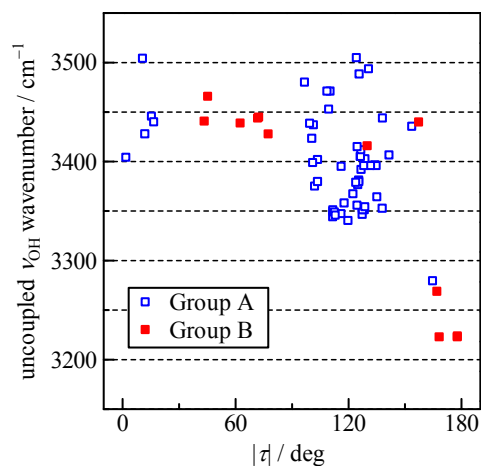


Fig. 3. Dependence of $|\tau|$ on the uncoupled ν_{OH} wavenumbers calculated for water clusters.

全て $|\tau| = 180^\circ$ を満たすOH基を持つと考えられる。Knightらは、氷 I_h の幾何構造を持つクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 8, 12$)の密度汎関数計算を行い、算出した一分子あたりの安定化エネルギーから、氷 I_h においては $|\tau| = 60^\circ, 120^\circ$ が支配的であると結論付けている。^[5]これは、①クラスター中の結合数が少ないため、 $|\tau| = 180^\circ$ が現れない、②一分子あたりで平均化した安定化エネルギーでは、各 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 結合の強度の議論ができない、③実際に氷 I_h 中に存在する、4配位の水分子に関する計算を行っていないことによると、考えられる。

そこで、氷 I_h 中の4配位の水分子の、12DA21の水素結合パターンについて、 $|\tau|$ と波数の相関を調べるため、氷 I_h の結晶中の酸素原子の相対位置を取り入れたモデルクラスター $(\text{H}_2\text{O})_{39}$ について計算した。（HF/6-31G*）このクラスターの内側に存在する、12DA21を満たし、かつFig. 2の $\text{H}_a\text{H}'_a\text{O}_a$ が4配位した、2つのOHを選び解析した。それぞれのOHにおける、 $|\tau|$ とuncoupled ν_{OH} の波数をTable 1に示す。この結果、 $|\tau| \approx 180^\circ$ を持つOHのuncoupled ν_{OH} が、相対的に50 cm^{-1} 程度低波数シフトして現れることが確かめられた。

【文献】

- [1] J. Bertie, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1637.
- [2] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
- [3] 下赤卓史, 勝本之晶 第3回分子科学討論会 1P040 (2009)
- [4] M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134504.
- [5] C. Knight, S. J. Singer, J. Kuo, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, and M. L. Klein, *Phys. Rev. E*, 2006, **73**, 056113.

Table 1. Calculated uncoupled ν_{OH} wavenumbers for $(\text{H}_2\text{O})_{39}$.

	$ \tau $ / degree		uncoupled ν_{OH} / cm^{-1}
OH 1	59	172	3910
OH 2	59	70	3964