

分子錯体形成における電荷移動項と分散項の競合・共同効果

(慶大・理工、豊田理研) 岩田末廣

Cooperative and Competitive Roles of Charge-Transfer Terms in Molecular Cluster Formation

(Keio Univ., Toyota Phys. Chem. Res. Inst.) Suehiro Iwata

序 この十年ほどの間、多くの閉殻分子(原子)から構成されているクラスターの結合エネルギーを「基底関数の不均衡」に伴う誤差を避けながら効率よく精度高く計算する理論の構築とプログラム開発を進めてきた。不均衡に伴う誤差は、一般的には BSSE(basis set superposition error)とまとめて呼ばれている。しかしながら、一電子基底関数の不均衡(Orbital basis inconsistency, OBI)と多電子関数の不均衡(Configuration basis inconsistency, CBI)という二つの性質の異なる不均衡からなっており、当然のことながら、適切に克服する理論手法には違いがある。これまでの研究で[1]、局所射影分子軌道法(LP MO)による1電子励起3次摂動論(3SPT)によって、非常に時間のかかる Counterpoise 手順を使わずに、BSSE を含まない結合エネルギーを計算すること出来るまでに至った。分子間相互作用で重要な分散項(dispersion)の計算には多電子関数を多くのスレーター関数の重ね合わせで表さなければならず、CBIを考慮しなければならない。最近利用されている近似法は、構成分子(原子)の周波数依存分極率から見積もる方法であるが、CBIがないけれども、分子軌道に重なりがある領域との接続法に論理的な問題があり、経験的なパラメータの導入が避けられない。LP MOに基づく摂動法(PT)では、被占軌道も励起軌道もクラスターを構成する個々の分子に局在している。その結果、励起電子配置を選別することによって、CBIを避けることが出来る。

方法 LP MO PT では、分子クラスターの波動関数を次のように展開する。

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \dots) = \sum_{\mathbf{X}} \sum_{a, r \in \mathbf{X}}^{LE} |a_{\mathbf{X}} \rightarrow r_{\mathbf{X}}\rangle A_{a,r} + \sum_{\mathbf{X} \neq \mathbf{Y}} \sum_{a \in \mathbf{X}, r \in \mathbf{Y}}^{CT} |a_{\mathbf{X}} \rightarrow r_{\mathbf{Y}}\rangle A_{a,r} + \sum_{\mathbf{X} \neq \mathbf{Y}} \sum_{a, r \in \mathbf{X}, b, s \in \mathbf{Y}}^{Disp} |a_{\mathbf{X}} b_{\mathbf{Y}} \rightarrow r_{\mathbf{X}} s_{\mathbf{Y}}\rangle A_{ab,rs} + \sum_{\mathbf{X}} \sum_{a, b, r, s \in \mathbf{X}}^{intramol} |a_{\mathbf{X}} b_{\mathbf{X}} \rightarrow r_{\mathbf{X}} s_{\mathbf{X}}\rangle A_{ab,rs}$$

摂動法によって係数 A を求めることによって、各項からの寄与を計算することが出来る。さらに、CT(電荷移動)と分散項は分子対 $\mathbf{X}-\mathbf{Y}$ に、LE(局在励起)と分子内相関項は各分子 \mathbf{X} に分割して計算することが出来る。相互作用項の各項は「観測量」ではなく、したがって成分分割は一義的ではなく、その方法、用いる多電子波動関数、一電子基底関数に強く依存する。したがってその意味づけには常に注意を払い、また、論文間の比較にも制限がある。

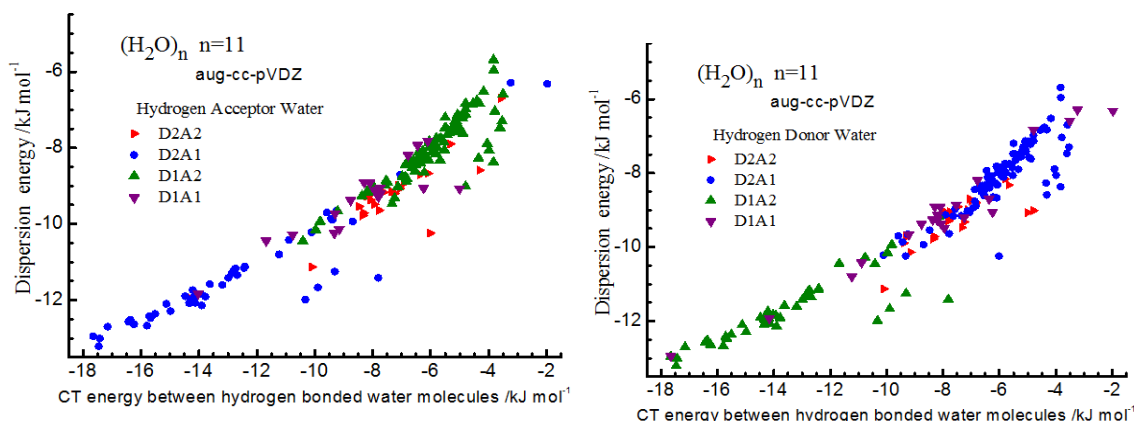


図1 電荷移動項と分散項。H授与とH供与型分子の型による分類

計算結果 水クラスター内の水素結合系に適用する。本報告で計算する系の構造は、MP2/aug-cc-pVDZによって最適化されている。クラスター内分子の構造も最適化してあるが、counterpoise 補正は適用されていない。ほとんどは Xantheas とその共同研究者によって報告されているクラスターである。

図1は、水クラスター(H₂O)₁₁の11個の異性体(10kJ/mol以内)の中の水分子対の電荷移動項 E_{CT} と分散項 E_{disp} の関係を示している。顕著なことは、強い結合(両項が-10kJ/molより強い)とき、両項はほとんど直線的な関係を持っている。絶対値の値も-10kJ/mol程度で逆転している(縦軸と横軸の尺度が異なることに注意)。クラスター内の水分子は、水素供与結合している水素の数 m と水素授与している水素の数 n で分類することが出来る(D m D n)。左図では各水素結合対を水素授与分子のタイプで、右図では水素供与分子のタイプで区別して色づけしてある。D2A1水分子が水素授与し、D1A2水分子が水素供与している時、強い水素結合が形成されていることが明らかになる。このことは、OH伸縮振動数の低周波数移動やOH結合距離の計算値で知られていたことではあるが、LP MO PT計算によって明瞭に示すことが出来た。 E_{CT} の値は、水素結合の強さの尺度になり、水素結合の有無の判断にも利用できる。クラスター全体の結合エネルギーへの寄与では、遠距離相互作用であるDispersion項が最大で、ついで本報告の定義での電荷移動項、ついで静電的な(分極を含む)相互作用となっている。図1から明らかなように、全体としては電荷移動項とDispersion項は共同してクラスター形成に寄与しているが、異性体毎に詳しくみると、大小に差があり、競合して異性体間エネルギーの差をつくっている。図2に異性体X434の主要水素結合に対する両項の値を示す。D1A3タイプの水分子をもつ特異な構造となっている。

水クラスターの異性体の数は、水分子の数とともに急速に大きくなる。例えば、 $n=11$ では、区別可能なdigraph(水素結合を方向性もつ矢印で表す)は460,066,726と数え上げられている。もちろんポテンシャルエネルギー曲面上の極小値は少なくはなる。極小構造の探索にはいろいろな手法が用いられている。安定な異性体の構造と、その中に見いだされる水分子のタイプ、水素結合対のタイプとの相関を調べ、表にした。相対エネルギーの順はMP2とLP MO 3SPT+Dispでは一部異なるが、その差は一つを除いては1kcal/mol以内である。

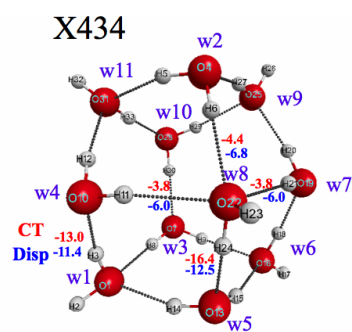


図2 最安定異性体。

W8はD1A3

[1]Iwata, *J.Phys.Chem.A* 114 (2010) 8697; [2] Iwata, *PCCP* 14 (2012) 7787

Cluster	The number of HBs	Relative/kJ mol ⁻¹ aug-cc-pVDZ		H donor - H acceptor	the number of waters			
		MP2	3SPT+ Disp		D1A2-D2A1	D1A1	D2A1	D1A2
X434	17	0.00	0.00	5	0	6	5 ^b	0
X515	16	1.45	-1.38	4	1	5	5	0
X443	16	1.70	-2.07	3	2	4	4	1
X551	16	2.69	-2.85	4	1	5	5	0
PX318 9	16	3.04	5.91	3	2	4	4	1
PI1226	16	3.94	6.68	4	1	5	5	0
X4412	16	6.26	-0.67	2	3	3	3	2
PI2476	16	6.32	10.60	3	3	3	3	2
PX420 5	16	7.69	10.74	3	2	4	4	1
PI2877	17	7.81	9.15	2 ^a	2	3	3	3