

## 水分子クラスター ( $n \leq 25$ ) の結合エネルギーと 水素結合ネットワークの解析

(慶大理工・化学) 岩田末廣

Theoretical analysis of the binding energy and hydrogen bonding network  
in water clusters ( $n \leq 25$ )

(Keio Univ.) Suehiro Iwata

分子間相互作用を研究するために開発してきた局所射影分子軌道(Locally Projected Molecular Orbital, LPMO)を用いた摂動論(Perturbation Theory, PT)を活用し、水クラスターの結合エネルギーと水素結合ネットワークを解析した。分子研の石村和也博士の指導によって、openMPを使った並列化を実現することが出来たので、 $(\text{H}_2\text{O})_{25}$  の計算を基底 aug-cc-pVDZ によって研究することが出来るようになった(岡崎計算科学センターの SGI UV 2000 使用)。LPMO 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。

$$\Psi^{\text{LPMO PT}} = \Phi^{\text{LPMO}} + \sum_X \sum_{a,r \in X} |a_X \rightarrow r_X\rangle A_{a_X, r_X} + \sum_X \sum_{Y>X} \sum_{b \in X} \sum_{s \in Y} |b_X \rightarrow s_Y\rangle A_{b_X, s_Y} + \sum_X \sum_{Y>X} \sum_{a,r \in X} \sum_{b,s \in Y} |a_X b_Y \rightarrow r_X s_Y\rangle A_{a_X, r_X, b_Y, s_Y}$$

1 次摂動法によって係数  $A$  を求め、一電子励起に対しては 3 次までの補正項(3SPT)を計算し、2 電子励起に対しては、2 次補正項まで計算する(参考文献 1-3)。また、CT (電荷移動)項と分散(Dispersion)項は分子対 X-Y に、LE(局在励起)と分子内相関項は各分子 X に分割して計算することが出来る。文献[1]では  $(\text{H}_2\text{O})_n$  の研究によって、本近似で計算した異性体間の相対エネルギーがより高精度な計算と良く一致することを  $n=6, 11, 16$  について示すことが出来た。

Isomers		Relative energy / kJ mol <sup>-1</sup>				N <sub>HB</sub>	D2A2	D2A1	D2A2	D1A2	D1A2	D1A2
		3SPT+D	MP2 <sup>a)</sup> apvdz	MP2 <sup>a)</sup> apvtz	MTA/ MP2/C BS <sup>b)</sup>		← D2A2	← D1A2	← D2A1	← D2A2	← D2A2	← D2A2
X20-1 <sup>a)</sup>	edge-sharing <sup>a)</sup>	0	0	0		34	10	6	6	6	0	6
X20-2	fused-cube	6.2	9.0	10.5		36	20	4	4	4	0	4
X20-3	face-sharing	6.5	5.8	7.9		35	15	4	5	5	0	4
X20-4	dodecahedron	47.6	52.5	46.7		30	0	7	0	0	3	17
G20-1 <sup>b)</sup>	G20E <sup>b)</sup>	14.3(0)			0	34	10	6	6	6	0	6
G20-2	G20B	20.7(6.4)			10.9	33	5	7	7	7	0	7
G20-3	G20F	21.7(7.4)			10.5	34	10	1	5	6	0	7
G20-4	G20C	22.3(8.0)			7.5	34	10	4	4	4	2	8
G20-5	G20A	24.8(10.5)			2.1	32	4	6	4	4	1	10
G20-6	G20D	28.5(14.2)			15.5	34	12	5	3	3	2	9

a) J. Phys.Chem. A **2006**, 110, 4100, b) J. Phys. Chem. Lett. **2012**, 3, 2253

今回は、XantheasらがMP2/aug-cc-pVDZで構造最適化したn=17, 18, 19, 20と、GadreとBandyopadhyayらがMolecular Tayloring Approach (MTA/MP2/aug-cc-pVDZ)で構造最適化したn=20, 25の水クラスターを計算の対象とした。(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の水分子は隣接している水分子との水素結合の型でDnAmという指数を与えることが出来る。nは水素供与しているOHの数、mはO原子が水素授与している数を表す。水素結合は水素授与と供与分子の指数の組み合わせで分類することが出来る。図1はn=17~20の中の水素結合対について、CT項と分散項の相関を水素結合対を区別して示している。図2は、O-O結合距離と分散項の関係を示している。強い水素結合対を作るD2A1←D1A2対では分散項がCT項、R(O-O)とほとんど線形の関係を持っている。表では、(H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>異性体間の相対エネルギーを比較すると共に、各異性体の中の水素結合型の数も示している。図3に示すように全結合エネルギーは800kJ/molを越えるが、異性体間のエネルギー差は小さく、相対安定性は水素結合型の数とは簡単な関係にはない。水素結合対別に調べると他の量、たとえばOH結合距離伸長なども区別することが出来る。角度O-H-Oの直線からのずれも、OHの伸長ほどではないが、水素結合対別でおおよそ分類できる(このような比較が可能なのは、ほぼ同じ質の計算で構造最適化したクラスターを研究対象としているからである。

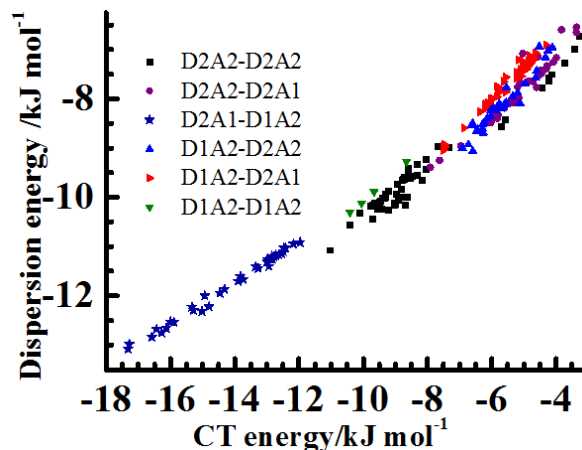


図1 (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=17~20)の水素結合のCTと分散項。左が水素受容水分子、右が水素供与分子の指標

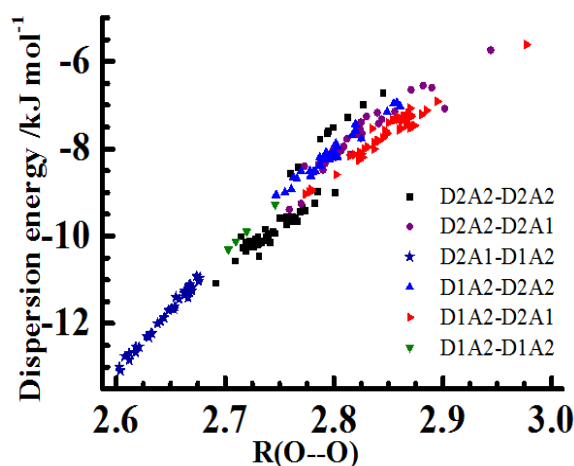


図2 R(O-O)/Åと分散項の関係。水素結合対は図1と同じ。

図3では計算した水素結合エネルギー  $E_{BE}$  (3SPT+Disp)を  $E_{Disp}$  と  $E_{BE}$  (approximately Counterpoise-corrected HF)の和で表している。後者は、 $E_{BE}(LP MO) + E_{CT+LE}$  で近似している。 $E_{BE}(LP MO)$ には、交換反発項、静電相互作用誘起(induction)項が含まれている。分散項が大きく異性体の相対エネルギーの順番を変えている例もみられる。また、 $E_{BE}(LP MO)$ が他の異性体と比べて小さい例(たとえばX20-4)は、環状構造を作るために水分子にひずみができてしまう結果であることが解析の結果明らかになることができる。

文献[1]Iwata, Bandyopadhyay, Xantheas, J.Phys.Chem.A.(2013) 117, 6641 DOI:/10.1021/jp403837z [2]Iwata, PCCP (2012) 14, 7787 DOI: 10.1039/C2CP40217C [3] Iwata, J.Phys.Chem. A (2011) 115, 7687 DOI:10.1063/1.3629777.

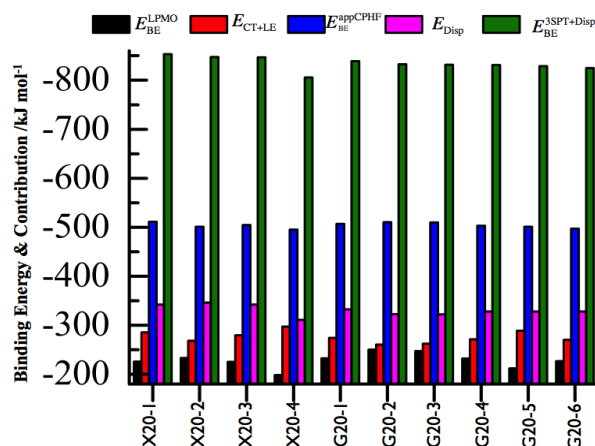


図3 (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>異性体の水素結合エネルギーとその成分。