

【序】 水和電子は古くから研究され、水クラスター負イオンやアルカリ原子の水和クラスターを材料にした電子スペクトルや理論計算など多数の報告がある。近年では、余剰電子(SOMO)の広がり、局在化と SOMO に水の水素が向けられる構造から Tsurusawa, Iwata が名付けた電子—水素結合(OH{e⁻}HO)で水和電子の状態が語られることが多い。一方化学結合の解析では、全電子密度の極大点(Attractor)、鞍点(Bond Critical Point, BCP)とそれらを結ぶ稜線である結合経路(Bond Path)に着目する Bader の Atoms-in-Molecules (AIM)理論が広く用いられてきた。本研究では、AIM 理論の意味で電子—水素結合が存在するののかを中心に、水和電子の Bond Path を幾つかの系で比較しながら解析することを目的とした。

【計算】 Attractor と BCP は共に全電子密度が空間座標に関して極値をとる点で、二階微分行列の三つの固有値が前者では全て負、後者は一つが正、二つが負となる。Attractor は通常核上にあるので、核から半径を変えつつ同心球面で電子密度を計算して極値方向を辿り、Bond Path と BCP を探索した。OH や水素結合の Bond Path は、分子構造から方向を予測して部分的な球面探索に抑えて計算を効率化した。電子—水素結合の領域も SOMO から予想できるが、電子密度変化が広い範囲で小さいので、半径、球面上の点の刻み幅を小さくし、また多数の立方格子上で電子密度とその勾配を網羅的に計算する方法を組み合わせた。得られた BCP で Hessian 行列の固有値を確認した。電子状態計算には Gaussian03,09 を用い、AIM のプログラムは自作した。結果に示す分子は全て拡張基底を用い電子相関を考慮して構造計算した。図には Bond Path は SOMO と対応させるため HF 法の電子密度を用いたが、電子相関を考慮しても大きくは変わらなかった。

【結果と考察】 [H₃⁺]電子—水素結合は核がない場所に存在する極大(NNA)のなす結合の一つで、H₃⁺はその特徴を示す好例である。図1は最安定構造での結果で、3本の Bond Path が各 H 原子と中央の NNA を結び、3つの BCP は NNA の近傍にある。一方、核を結ぶ Bond Path は無い。正三角形を保ったまま核間距離を伸ばすと、中央の NNA が消え、中央寄りに曲がった Bond Path が水素核間に現れた。

[(H₂O)₆]水六量体負イオンの SOMO がクラスター内部にある構造(Internal State)と表面にある構造(Surface State)を計算した(図2)。内包構造では SOMO の位置に NNA があり上下の水三量体の水素結合していない水素から Bond Path が伸びている。一方、表面構造では OH や水素結合は見られるものの、NNA も電子—水素結合の Bond Path もなかった。SOMO の電子密度だけ見れば極大はあるものの極小さく、全密度の変化の中に埋もれている。

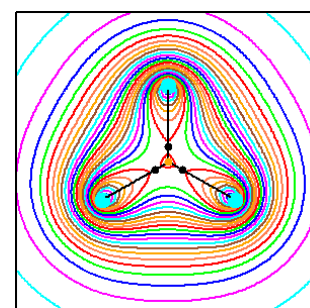


図 1. H₃⁺の電子密度(HF)の等高線と NNA (中央)、BCP (黒丸)、Bond Path. 構造は MP2/aug-cc-pVTZ.

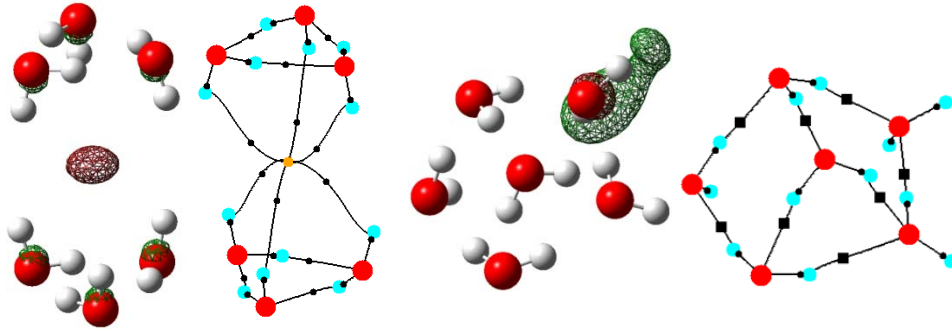


図 2. 水六量体負イオンの SOMO (HF/aug-cc-pVDZ による $0.04 \text{ Bohr}^{-3/2}$ の等値面) と Bond Path, BCP, NNA. 左が Internal State、右が Surface State (最安定構造). 構造計算は MP2 による。

[Na(H₂O)₆] 図 3 に Na 原子が六つの水に囲まれたクラスターの SOMO と Bond Path を示した。Na から離れた不対電子を表す SOMO に、水素結合していない水素が向けられている。しかし、その領域には NNA はなく BCP があり、異なる水分子に属する水素原子間を繋ぐ水素-水素結合の Bond Path が描けた。また、Na(H₂O)₄ と Na(H₂O)₈ も同様に、電子-水素結合の Bond Path が描けたものはなかった。

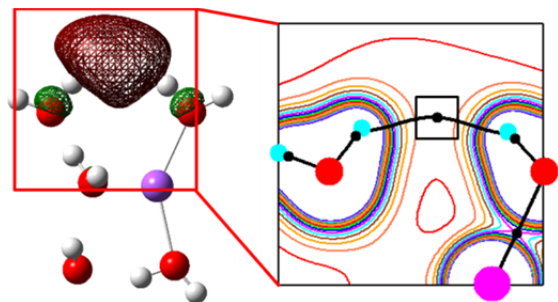


図 3 Na(H₂O)₆ の SOMO (HF/6-31++G(d,p), $0.04 \text{ Bohr}^{-3/2}$ の等値面と Bond Path. 構造は B3LYP による。

Na⁺(H₂O)₈ の Bond Path を調べると、中性で水素-水素結合を作った水から、クラスター内部によった位置に、O-O の Bond Path が得られた。余剰電子により Bond Path の始点が水素に移り、Bond Path も SOMO の領域に移動することは、AIM の立場では結合と呼べないものの、電子-水素の相互作用が余剰電子の局在化に効いていることを支持していると考えられる。

[H₃O(H₂O)₆] 図 4 は、Na(H₂O)₆ と等電子系の H₃O(H₂O)₆ ラジカル の Surface state の結果である。H₃O とは逆側のクラスター表面に SOMO が広がり、NNA も見つかった。3 つの BCP は NNA の極近傍にあり、図 1 の H₃⁺ に似た Bond Path が三つの水分子から NNA に向かって描けた。

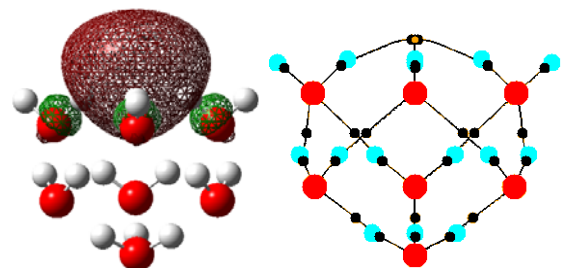


図 4. H₃O(H₂O)₆ の SOMO (HF/aug-cc-pVDZ, $0.04 \text{ Bohr}^{-3/2}$ の等値面) と NNA, BCP, Bond Path. 構造は MP2 による。

本研究で電子-水素結合の NNA, BCP がどのようなときに出現するかを理論的に解明できたわけではない。しかし、Surface state の (H₂O)₆ の SOMO 密度の極大点、Na(H₂O)₆ の BCP、H₃O(H₂O)₆ の NNA で SOMO 密度は $0.002, 0.003, 0.007 \text{ eBohr}^{-3}$ でどれも極低い値だが、全電子密度に対する割合が 22, 81, 93% であることから SOMO が全電子密度の主成分の領域で BCP や NNA が見出されることを裏付けている。また (H₂O)₆ の Internal State や H₃O(H₂O)₆ で NNA、電子-水素結合が得られることは、この結合が多くの水の水素が協調的に作る結合であることを示唆する。