

Hydrogen bonding networks and vibrational frequencies of water molecules in water clusters

(Hiroshima Univ., Center for Quantum Life Sciences) ○Dai Akase, Misako Aida

【緒言】水の溶媒としての重要性から、水クラスターおよび水分子を含むクラスターが盛んに研究されている。水分子の OH 伸縮振動は赤外分光法により実測でき、その振動数は水素結合の強さを反映して変化するため、クラスター構造の推定や水素結合の強さの尺度に利用される。水分子の水素結合の強さは、水素結合に関与する分子だけではなく、水素結合ネットワークを介して他の水分子から影響を受ける。そのため、水分子の OH 伸縮振動の振動数とクラスターの局所的あるいは非局所的な水素結合ネットワークとの対応についての情報は有用である。そこで、本研究では水クラスター 6 量体の様々な異性体について、水分子の OH 伸縮振動の調和振動数とクラスターの水素結合ネットワークを解析した。

【計算方法】様々な水クラスター 6 量体 ($(\text{H}_2\text{O})_6$) の異性体を MP2/aug-cc-pVDZ レベルで構造最適化した。得られた安定構造の水素結合距離 ($r(\text{OH}\cdots\text{O})$) および角度 ($\theta(\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$) から水素結合を判定し、水クラスターの水素結合ネットワークを決定した。ある水分子が水素ドナーとして関与している水素結合の数と水素アクセプターとして関与している水素結合の数から、水分子の水素結合のタイプを分類し、記号 DnAn で表した。例えば、 D1A2 の分子は水素ドナーとして 1 本、水素アクセプターとして 2 本、合計 3 本の水素結合に関与しており、水素結合していない OH を 1 つ有する。

安定構造に対して MP2/aug-cc-pVDZ レベルで基準振動解析を行い基準振動モードと調和振動数を求めた。さらに、各水分子の OH の伸縮振動座標、HOH の変角振動座標および分子間振動の基準振動座標を用いて potential energy distribution (PED) を計算した。ただし、水素結合ドナーになっていない水分子が存在する場合は、その水分子の 2 つの OH の対称伸縮振動座標と逆対称伸縮振動座標を伸縮振動座標の代わりに用いた。PED の値により OH の伸縮振動数領域の基準振動をそれぞれ単一の OH の伸縮振動あるいは単一の水分子の OH 対称伸縮振動、逆対称伸縮振動に対応させた。

構造最適化および基準振動解析は Gaussian 09 を用いて行った。

【結果と考察】構造最適化により 152 種類の水クラスター 6 量体の異性体の安定構造を得た。ゼロ点エネルギー補正したエネルギーを比較すると、それらの構造は相対エネルギー 36 kJ/mol の範囲に存在し、最安定構造から 10 kJ/mol 以内に 61 種類の構造が存在する。152 種類の安定構造の水素結合ネットワークを解析すると、62 種類の水素結合ネットワークに分類された。

152 種類の安定構造の 1824 ($=152 \times 6 \times 2$) の OH 伸縮振動を PED に基づいて、それぞれある OH に対応させた。Figure 1 に、対応させた OH の水分子とその OH が水素ドナーとして水素結合している水素アクセプターの水分子の水素結合のタイプにより分類した OH 伸縮振動の調和振動数を示す。すべての調和振動数はスケールせずにプロットしてある。MP2/aug-cc-pVDZ レベルでの水分子の対称伸縮振動と逆対称伸縮振動の調和振動数はそれぞれ 3805、3940 cm^{-1} (Figure 1、縦の点線) である。152 種類の 6 量体の構造の OH 伸縮振動の調和振動数は 3021–3934 cm^{-1} の範囲に広く分布している。

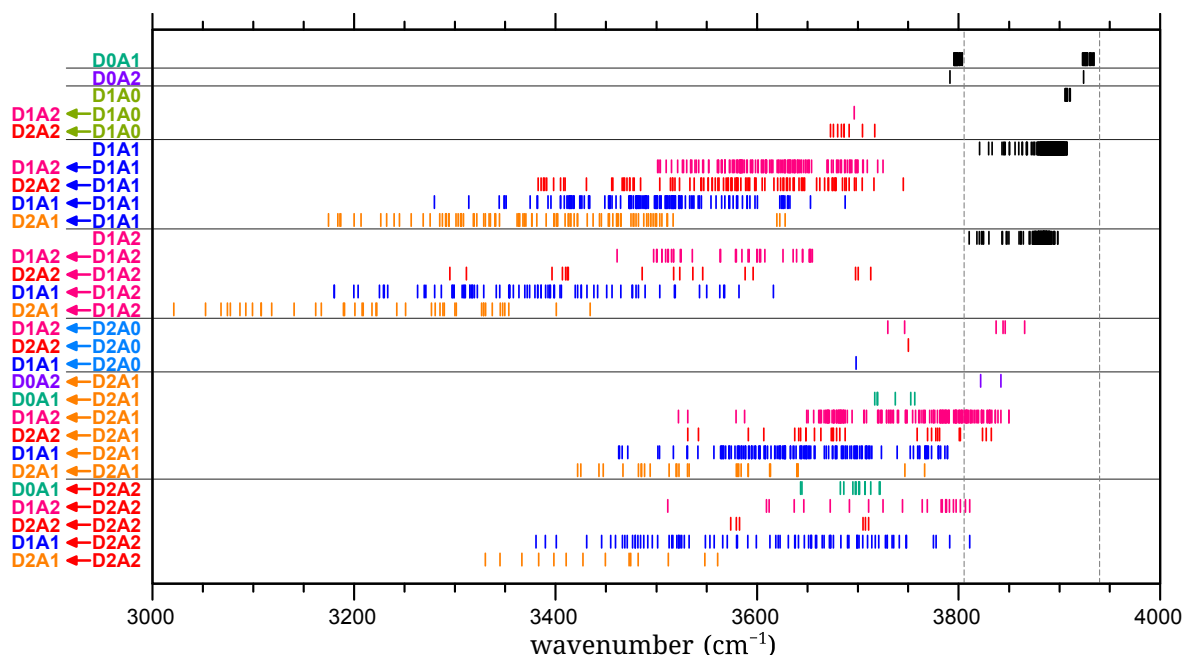


Figure 1. Classification of harmonic frequencies of OH stretching modes in various water hexamers. Harmonic frequencies of the symmetric and asymmetric stretching modes of a water monomer are shown in vertical dashed lines.

152 種類の安定構造には、D0A1、D0A2、D1A0、D1A1、D1A2、D2A0、D2A1、D2A2 の 8 種類のタイプの水分子が存在し、この内、D0A1、D0A2、D1A0、D1A1、D1A2 の 5 種類のタイプの水分子は水素結合していない OH を有する。水素結合していない OH の調和振動数は $3791\text{--}3934\text{ cm}^{-1}$ の範囲に分布している。D0A1、D0A2 の 2 種類のタイプの水分子は、水素ドナーとして水素結合していないので水素結合していない OH を 2 つ有し、その 2 つの伸縮振動は対称伸縮振動と逆対称伸縮振動に対応する。対称伸縮振動の調和振動数は $3791\text{--}3804\text{ cm}^{-1}$ 、逆対称伸縮振動の調和振動数は $3923\text{--}3934\text{ cm}^{-1}$ の範囲に狭く分布している。D1A0、D1A1、D1A2 の 3 種類のタイプの水分子は水素結合していない OH を 1 つもつが、その水素結合していない OH の調和振動数は水素アクセプターとなっていない D1A0 のタイプの分子では分布が狭く、水素アクセプターになっている D1A1、D1A2 のタイプの分子は分布が広い。これらの振動数は D0A1、D0A2 の対称伸縮と逆対称伸縮の調和振動数の分布の間に分布し、それぞれの振動数の分布の上端と下端の値は、 $D1A2 < D1A1 < D1A0$ の順になっている。

D1A0、D1A1、D1A2、D2A0、D2A1、D2A2 の 6 種類のタイプの水分子は水素結合している OH を有し、その OH 伸縮振動の調和振動数は $3021\text{--}3866\text{ cm}^{-1}$ の範囲に広く分布している。この分布は、その OH をもつ水分子の水素結合のタイプだけではなく、その OH が水素結合している相手の水分子の水素結合のタイプに依存していることが分かる。この相手の水分子の水素結合のタイプの違いによる調和振動数の傾向はおおよそ $D1A2 < D1A1 < D2A2 < D1A2 \approx D0A1 < D0A2$ となる。この相手の水分子の水素結合のタイプの違いでは、調和振動数の分布が重なる場合がほとんどだが、 $D1A2 \leftarrow D1A2$ と $D2A1 \leftarrow D1A2$ のように分布が重ならない組も存在する。 $D2A1 \leftarrow D1A2$ の水素結合の OH は最も低波数まで調和振動数が分布する。この中で、最も低波数の振動数を示すいくつかの水素結合ネットワークの異性体は、クラスター全体の水素結合ネットワークは異なるが、水 6 分子間で共通の非局所的な水素結合ネットワーク (Figure 2) を有することが分かった。

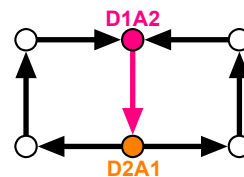


Figure 2. A common HB network.