

2A20

水クラスター(H₂O)_n (n ≥ 8) 内の水素結合エネルギーと水素結合ネットワークの解析:GRRM 法による探索と LPMO PT による解析

赤瀬大(広島大院理)、相田美砂子(広島大院理)、大野公一(東北大院理、量子化学探索研)、

○岩田末廣(慶応大理工)

Analysis of hydrogen bond energies and hydrogen bonding networks in water clusters(H₂O)_n (n ≥ 8) : Isomer Search by GRRM and Analysis by LPMO PT

^{a)}Hiroshima Univ., ^{b)}Univ. Tohoku, ^{c)}Keio Univ.) Dai Akase^{a)}, Misako Aida^{a)}, Koichi Ohno^{b)}, ○Suehiro Iwata^{c)}

【序】局所射影分子軌道法を使った摂動法(LPMO PT)は多くの分子から構成されている分子クラスターの研究に適している。特に、分子対毎に電荷移動(CT)項・分散(Disp)項を容易に計算出来るので、複雑な多粒子から構成されている分子クラスターの安定性の議論に適用してきた。[1] 一方、GRRM 法は系統的に安定構造を強力な探索手段で、水クラスターを含む多分子クラスターに適用され、予想外な構造決定に成功してきた。[2]

【polyhedral clusters】規則的な構造をしている多面体構造クラスターは、水素結合ネットワークの中で水素結合の「向き」の役割を明瞭にするのに適している。16 個の cube(H₂O)₈ 内の水素結合の OO 距離、CT 項、Disp 項を、水素供与分子、

水素受容分子の「型」別に、表 1 は整理している。△は D²A¹、□は D¹A² 分子(D²はこの水は 2 個の OH を供与し、A¹は 1 個の H を受容している)を意味している。この表は、問題としている水素結合対の、水素供与分子(列欄)と供与分子(行欄)に隣接している水素結合の向きと相手先水分子の「型」に、OO 距離(OO 距離は、MP2/aug-cc-pvdz で決めている)や CT 項を尺度とした「水素結合」の強さが強く依存していることを示している。当然、表 2 に示されるように、異性体間のクラスターの相対エネルギーは、強い水素結合対を多く含むものより安定になる。ここで例示した

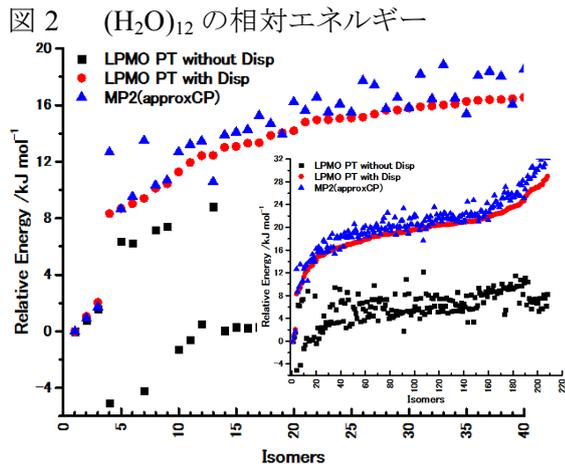
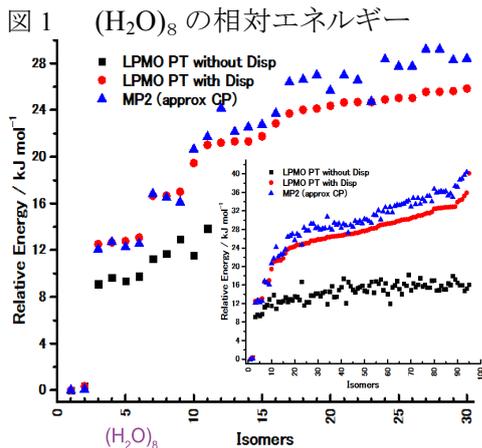
tetrakaidodeca- hedral (H₂O)₂₄ の 20 個の構造は、経験ポテンシャルを用いた大規模な MC 計算で得られた構造を初期構造として、

表 1 隣接水の型が水素結合対の強さ与える効果(cube H₂O)₈

H-Donor \ H-acceptor							
	△	△	□	□	△	△	□
	DD ² A ¹ A ² A ¹	DD ² A ¹ A ¹ A ²	DD ¹ A ² A ² A ¹	DD ¹ A ² A ¹ A ²	DD ² A ¹ A ² A ¹	DA ² D ² A ¹	DA ² D ¹ A ¹
CT/kJmol ⁻¹					-11.45	--	-19.22
Disp/kJmol ⁻¹					-10.79		-13.39
R(O—O)					2.710		2.605
D ² A ¹ A ¹ △		-8.21	-7.93	-9.77	-13.93	-16.20	-19.84
D ² A ¹ D ² A ¹ △		-9.30	-8.93	-10.01	-11.56	-12.39	-13.58
D ² A ¹ D ² A ¹ A ¹ △		2.778	2.799	2.744	2.665	2.635	2.597
D ¹ A ² D ¹ A ² A ¹ △	-5.65	-7.09	-6.90	-8.31	-12.54	-14.29	
D ¹ A ² D ¹ A ² A ¹ A ¹ △	-7.61	-8.74	-8.36	-9.28	-10.98	-11.68	
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	2.868	2.803	2.826	2.776	2.685	2.658	
D ² A ¹ A ¹ A ² A ¹ △		-4.61	-4.76	-5.46	-8.31	-9.93	-11.99
D ² A ¹ A ¹ A ² A ¹ A ¹ △		-7.12	-6.95	-7.59	-8.99	-9.83	-10.79
D ² A ¹ A ¹ A ² A ¹ A ² △		2.869	2.890	2.844	2.758	2.718	2.678
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	-3.14	-4.02	-4.16	-4.99	-7.59	-8.77	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	-5.67	-6.60	-6.55	-7.27	-8.64	-9.28	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ¹ △	2.985	2.910	2.921	2.868	2.778	2.745	
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ¹ △	-3.16	-3.93	-4.10	-4.82	-6.87	-8.77	
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	-5.67	-6.57	-6.43	-7.12	-8.14	-8.75	
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	2.977	2.908	2.923	2.871	2.796	2.762	
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ¹ △	-2.63	-3.09	-3.55	--	-6.12		
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	-5.18	-5.81	-5.98		-7.60		
D ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	3.028	2.965	2.965		2.826		

表2 tetrakaidodecahedral (H₂O)₂₄ の安定異性体内水素結合

H-acceptor		D ¹ A ² D ² A ¹ △	D ¹ A ² D ² A ¹ A ¹ △	D ² _{D¹A²A¹}	D ² _{D¹A²A¹}
H-donor		DA ² D ² A ¹ A ¹ A ²	DA ² _{D²A¹}	DA ² D ² A ¹ A ¹ A ²	DA ² _{D²A¹}
CT / kJ mol ⁻¹		-18.21	-21.46	-15.28	-18.23
R(O-O) / Å		2.602	2.571	2.638	2.597
(H ₂ O) ₂₄	isomers	relative/kJ mol ⁻¹			
A	w01~w04	-0.50~0.40	0	3	6
B	w05~w10	0.85~1.23	1	2	5
C	w11~w13	1.37~1.84	2	1	4
C'	w14~w18	1.69~2.14	2	1	4
D	w19~w20	2.55~2.64	3	0	3



DFT/B3LYP で決められたものである。表 1 の中の最も強い二組の水素結合対をいくつ持っているかで、わずかなエネルギー差でありながら、クラスターの安定性が分類できている。

【Mulliken の電荷移動理論による解析】簡単な仮定を導入して、表 1 の傾向を説明する式を導き出すことが出来る。①水素供与分子は電子受容体、水素受容分子は電子供与体。②水素結合の結果、「有効」電荷が変化する。③その結果、イオン化エネルギーと電子親和力の変化が誘起される。共に、「有効」電荷の増加関数である。④新しい水素結合に対する電荷移動項に前項の効果を取り入れる。誘起 (induction)・分極 (polarization) 項では、表 1 を解析することは出来ない。

【GRRM による (H₂O)₈ と (H₂O)₁₂ の構造探索】上記の『隣接している水素結合の向きと相手先水分子の「型」』に依存した水素結合の特徴が、構造にあまり高い規則性のない水素結合系においても見いだされる、広い一般性のある性質であることを調べるために、(H₂O)₈ と (H₂O)₁₂ の多くの異性体を探索した。HF/6-31G により、それぞれ、883, 8541 個の異性体の構造を求め、ついで、95, 210 個の構造を MP2 /aug-cc-pvdz で決定した。図 1, 2 は、“LPMO PT with Dispersion” のエネルギーに従って並べ替えた相対エネルギーである。MP2 (approx. CP) では、HF 部分に含まれる BSSE を、LPMO 法で Counterpoise 法を近似補正している。“LPMO PT with Dispersion” では 分子内電子相関の変化を無視しているが、広いエネルギー範囲で、MP2 と 1 kcal/mol 以内で一致している。

(H₂O)₈ では、MP2 の結果は、9 番目まで、cube 型構造が占めている。10 番目は二つ「手」を使わない D¹A¹ が残ってくるが、他は cube を変形させた籠を持つ異性体が安定なクラスターには多い。(H₂O)₁₂ では、二つの cube が並んだ fused cube と呼べる異性体 (E001-002 が代表例。E001 は図の順、-002 は HF/6-31G の順を意味している) と 6 角柱と見なせる E004-000, E007-001 が、20 番目ぐらいまでを占めている。fused cube は、D²A² 分子を 4 個もち残りは D²A¹ と D¹A²、6 角柱異性体は、D²A¹ や D¹A² からだけで構成されている。8 量体では 90 番目、12 量体では 200 番目から相対エネルギーが増えている。6 量体 E080-100, E095-083 のように D¹A¹ が多いと相対的に不安定化する。参考文献 [1] S. Iwata, PCCP 16 (2014) 11310 [2] S. Maeda, K. Ohno, JPC A 112 (2008) 2962

図3 代表的な異性体の構造

