

1P112

LPMO PT による Fused cube 水 12 量体の解析: 電荷移動項と水素結合ネットワークの相関

([†] 広島大院理, [‡] 広島大 QuLiS, [§] 慶応大理工) ○赤瀬 大^{†,‡}, 相田 美砂子^{†,‡}, 岩田 末廣[§]

Analysis of fused cubic (H₂O)₁₂ based on LPMO PT: Correlation of charge-transfer term with hydrogen bond network

[†]Hiroshima Univ., [‡]Center for Quantum Life Sciences, [§]Keio Univ.

Dai Akase,^{†,‡} Misako Aida,^{†,‡} Suehiro Iwata[§]

【緒言】水クラスター (H₂O)_n における水素結合の強さは加成性が成り立たず、周りの水素結合ネットワークに依存することは広く認識されている。しかしながら、一般に水クラスターは多様な構造をとり、同じサイズのクラスターでもそれぞれの水分子の相対配置が一定ではないため、水素結合の強さの水素結合ネットワーク依存性を定量的に評価することは単純ではない。そのような目的のためには分子の相対配置が概ね一定で水素結合ネットワークだけが異なるような系を選択する必要がある。この条件を満たす系の一つとして多面体水クラスターがある。多面体水クラスターでは、各水分子が多面体の頂点、水分子間の水素結合が多面体の辺に対応する。特に、正多面体である立方体と正十二面体や角柱である正六角柱などに対応する水クラスターは、すべての可能な水素結合ネットワークが網羅されている。これらの多面体は各頂点が3つの辺を共有する凸多面体であり、対応する水クラスターの各水分子は3本の水素結合を形成している。よって、水分子にはダブルドナー・シングルアクセプター (dda) とシングルドナー・ダブルアクセプター (daa) の2種類のタイプが存在し、それらの組み合わせによって水素結合ネットワークが形成されている。

我々は最近、fused cube 型 (Fig. 1) の水 12 量体について可能な水素結合ネットワークを網羅し、対応する安定構造を得た。Fused cube は上に挙げた各頂点が3つの辺を共有する凸多面体と異なり、4つの辺を共有する頂点があるため、対応する水クラスターに4本の水素結合を形成するダブルドナー・ダブルアクセプター (ddaa) の水分子が含まれる。そのため、水素結合ネットワークは dda, daa, ddaa の3種類のタイプの水分子が構成している。

局所射影分子軌道に基づく摂動法 (LPMO PT) [1, 2] は、分子対ごとに電荷移動項と分散項をそれぞれ算出できるため分子クラスターの相互作用エネルギーの解析に適している。様々な構造の水クラスターにおいて、電荷移動項と分散項は水素結合距離と強く相関し、ドナー分子とアクセプター分子の水素結合のタイプにも依存する [3, 4]。さらに最近、各頂点が3つの辺を共有する凸多面体水クラスターにおいて水素結合している分子対に水素結合している水分子の水素結合のタイプにも依存することが示された [5]。本研究では、LPMO PT を fused cube 水 12 量体に適用し、水素結合した分子対間の電荷移動項と水素結合ネットワークとの相関を解析した。

【方法】Fused cube 水 12 量体は、すべての可能な水素結合ネットワークを考慮して初期構造を構築し非経験的分子軌道法 (MP2/aug-cc-pVDZ) で構造最適化した。構造最適化は Gaussian 09 を用いた。MP2 レベルで構造最適化した構造に対して LPMO PT 計算を行い、各分子対ごとの電荷移動項を算出した。

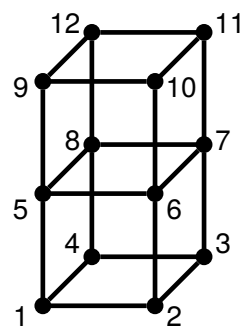


Fig. 1 Fused cube

【結果】 Fused cube の頂点は 3 本の水素結合をもつ dda もしくは daa の水分子に対応する端の点 $V_3 = \{1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12\}$ と 4 本の水素結合をもつ $ddaa$ の水分子に対応する中央の点 $V_4 = \{5, 6, 7, 8\}$ に分けられる (Fig. 1). さらに, fused cube の辺は V_3 の 2 点の間の辺 E_{3-3} , V_4 の 2 点の間の辺 E_{4-4} , V_3 の点と V_4 の点間の辺 E_{3-4} の 3 種類に分類できる. daa が水素ドナー, dda が水素アクセプターとなる水素結合を $dda \leftarrow daa$ と表すとすると, 同様の記法を用いて, E_{3-3} には $dda \leftarrow daa$, $daa \leftarrow daa$, $dda \leftarrow dda$, $daa \leftarrow dda$ の 4 種類, E_{3-4} には $ddaa \leftarrow daa$, $ddaa \leftarrow dda$, $dda \leftarrow ddaa$, $daa \leftarrow ddaa$ の 4 種類, E_{4-4} には $ddaa \leftarrow ddaa$ の 1 種類のタイプの水素結合が形成する.

Fig. 2 に fused cube 水 12 量体の水素結合した分子対の電荷移動項と水素結合距離 $R(\text{OH}\cdots\text{O})$ の分布を示す. 3 種類の辺を別々にプロットし, 水素結合のタイプで色分けしている. E_{3-3} に対応する水素結合は水素結合距離が最も短いところまで分布し, E_{3-4} に対応する水素結合は水素結合距離が最も長いところまで分布する. E_{4-4} に対応する水素結合は水素結合距離の分布が最も狭く, すべて 2.0 \AA より短い. 辺の種類および水素結合のタイプの違いに依らず, 水素結合距離が短くなると電荷移動項が負に大きくなるという一般的な傾向が現れている. 水素結合のタイプごとに比較すると, 水素結合のタイプによって分布が異なり, 最も強い (電荷移動項が大きく水素結合距離が短い) 水素結合は $dda \leftarrow daa$ のタイプである. 一方, 最も弱い水素結合は $daa \leftarrow ddaa$ のタイプである. これは, fused cube の中央の V_4 に対応する分子が, 水素ドナーとして同時に両端 (V_3) の分子へ水素結合する場合, 幾何的な制約で強い水素結合を形成することができないためである. E_{3-3} の中の 4 種類のタイプの水素結合が強さは, $dda \leftarrow daa > dda \leftarrow dda \approx daa \leftarrow daa > daa \leftarrow dda$ の関係となっている. これは立方体型の cube 水 8 量体におけるこれらのタイプの水素結合の強さの関係と同じである [5]. また, 大半の水素結合のタイプで電荷移動項と水素結合距離はひとつつながりの幅の狭い分布を示すが, $ddaa \leftarrow daa$, $ddaa \leftarrow dda$, $ddaa \leftarrow ddaa$ のタイプではその幅の狭い分布が別々に 2 つあるような分布をもつ. 取り分け $ddaa \leftarrow daa$ と $ddaa \leftarrow dda$ のタイプで顕著である. 解析の結果, この異なる分布は水素結合のドナー分子とアクセプター分子の相対配向の違いから生じていることを見出した. Fused cube 水 12 量体では, 各水分子の配向はどの水分子と水素結合するかでほぼ決まるので, この相対配向の違いはローカルな水素結合ネットワークの違いを反映している.

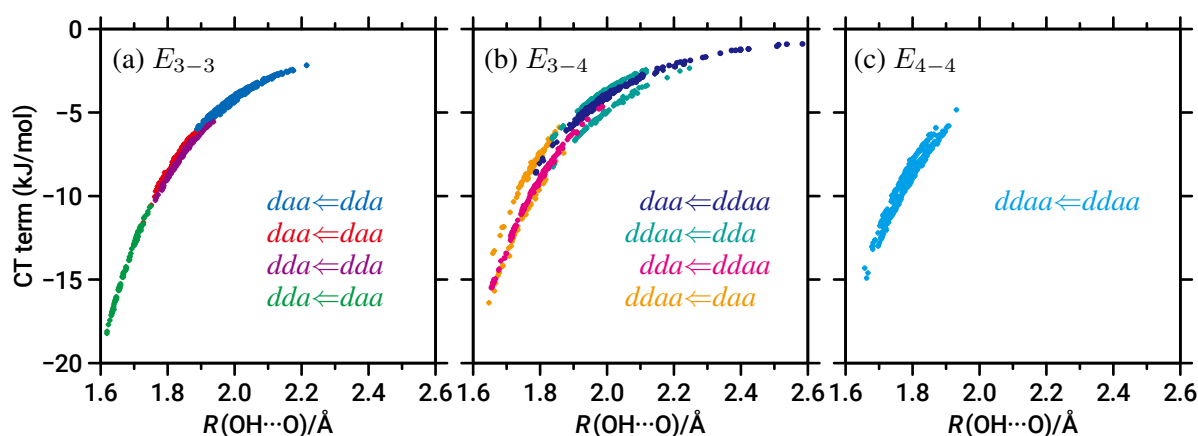


Fig. 2 CT term and HB distance for each HB pair corresponding to edge (a) E_{3-3} , (b) E_{3-4} , and (c) E_{4-4}

【参考文献】 [1] S. Iwata, T. Nagata, *Theor. Chem. Acc.*, **117**, 137 (2007). [2] S. Iwata, *J. Chem. Phys.*, **135**, 094101 (2011). [3] S. Iwata, P. Bandyopadhyay, S. S. Xantheas, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 6641 (2013). [4] S. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11310 (2014). [5] S. Iwata, D. Akase, M. Aida, S. S. Xantheas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 19746 (2016).