

## 水クラスター(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>と(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>中の水素結合ネットワーク 隣の隣の水分子からの影響

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)

### Hydrogen bonding networks in water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> Importance of the next neighbor water molecules

<sup>a)</sup>Hiroshima Univ., <sup>b)</sup>Univ. Tohoku, <sup>c)</sup>Keio Univ.) Dai Akase<sup>a)</sup>, Misako Aida<sup>a)</sup>, Koichi Ohno<sup>b)</sup>, ○Suehiro Iwata<sup>c)</sup>

局所射影分子軌道法を使った摂動法(LPMP PT)では、多くの分子から構成されている分子クラスターの結合エネルギーを、分子対毎に電荷移動(CT)項・分散項の寄与に分離して計算出来る。規則的な構造をしている多面体構造水クラスター内の水素結合ネットワークの解析に適用して、水素結合強度の規則性を見いだした。<sup>1</sup> 不規則な構造を含む多くの構造異性体を ADDF 法による構造自働探索法で求め<sup>2</sup>、規則性の一般化を試みた。

【モデル理論】 Mulliken の電荷移動理論では、水素結合の波動関数は eq(1)(Table1、以下同様)で記述し、電荷移動項の係数は eq(2)で近似する。電子供与軌道は水素受容分子の非結合軌道  $n_\sigma$  であり、電子受容軌道は水素供与分子の  $\sigma_{OH}^*$  である。eq(2)の分母に現れる電子供与軌道と電子受容軌道のイオン化エネルギーと電子親和エネルギーは該当水分子の effective net charge  $\delta$  に依存し、eq(3)と展開出来る。ここで、最近の DFT を使ったモデル計算を参考にして、線形関係 eq(4)を仮定する。電荷移動項の係数の変化を表すために characteristic factors( $\Omega^A(\underline{A})$ と  $\Omega^D(\underline{D})$ )を導入する。実際の式(eq(5)(6))を計算するには、関係する軌道(Frontier Orbital)のエネルギーが隣接する水素結合によってどのように変化するかを調べなければならない。例えば、単純な水 2 量体の水素結合では、水素供与体は電子受容体であるから負に( $\delta < 0$ )帯電し、水素受容体は電子供与体であるから正に( $\delta > 0$ )帯電する。実際の手続きでは、関連する軌道(Frontier Orbital)のエネルギーを変化させる Effective Net Charge for the Frontier Orbital (ENCFO)  $\delta$  を定義する。水素結合鎖によってそれがどのように変化するかを調べることによって、 $\Omega^A(\underline{A})$ と  $\Omega^D(\underline{D})$ を計算することが出来る。電荷移動項による安定化項は、 $-\lambda|\beta^{A-D}|$  と近似出来るので、 $\Omega^A(\underline{A})+\Omega^D(\underline{D})$ を調べることによって、水素結合対  $\underline{A}-\underline{D}$ への電荷移動項の変化の構造依存性を調べることができる。

多面体構造水クラスターでは、水分子は、直接に水素結合している分子との関係で、*dda*型と *daa*型の2種類に分類できる。ある水素結合  $\underline{A}-\underline{D}$ に着目する。水素受容分子  $\underline{A}$ は、 $\underline{D}$ とは別に2分子と水素結合しており、それらの水の型によって、さらに  $\underline{A}$ は7個の副型に分けられる。 $\underline{D}$ も7個の副型に分けられ、7行7列の  $\Omega^A(\underline{A})+\Omega^D(\underline{D})$ の表を作る事ができる。Table 2は、その一部を取り出し、cube (H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>と dodecahedral (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>内の O—O 距離と CT 項と比較している。Table 2の式中の  $p, a$ は eq(4)の係数、 $\zeta$ は1より小さい正のパラメータである。この Table は、O—O 距離と CT 項についてほとんど対称行列になっている。いいかえると、パラメータ  $a$ と  $p$ がほとんど等しいことを示唆して

Table 1 モデル理論	
(1)	$\Psi(\underline{A} \leftarrow \underline{D}) \simeq \Phi(\underline{A} \cdots \underline{D}) - \lambda \Phi(\underline{A}^+ \cdots \underline{D}^-)$
(2)	$-\lambda \beta^{A-D} \simeq \frac{- \beta^{A-D} }{I_n^A(\delta(\underline{A})) - A_D^0(\delta(\underline{D})) - C^{\Delta^+ - \Delta^-}}$
(3)	$\equiv \frac{- \beta^{A-D} }{I_0^W - A_0^W - C^{\Delta^+ - \Delta^-}} + \Omega^A(\underline{A}) + \Omega^D(\underline{D})$
(4a)	$I_n^A(\delta) = I_0^W + p\delta$
(4b)	$A_D^0(\delta) = A_0^W + a\delta$
(5)	$\Omega^M(W_\mu) = g_0^M(W_\mu)\zeta + g_1^M(W_\mu)\zeta^{3/2} + g_2^M(W_\mu)\zeta^2, \quad M=A \text{ or } D$
(6a)	$g_0^M(W_\mu) = g_{01}^M(W_\mu)\alpha + g_{02}^M(W_\mu)p$
(6b)	$g_1^M(W_\mu) = g_{11}^M(W_\mu)\alpha^2 + g_{12}^M(W_\mu)\alpha p + g_{13}^M(W_\mu)p^2$

Table 2 (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> (左数字)と(H <sub>2</sub> O) <sub>20</sub> の代表例。上:電荷移動項、中:O—O 距離、下: $\Omega^A(\underline{A})+\Omega^D(\underline{D})$			
	$\leftarrow d d_{daa} a_{daa}$	$\leftarrow d a_{dda} a_{dda}$	$\leftarrow d a_{dda} a_{daa}$
$d_{daa} a_{dda} a_{daa} \leftarrow$	-9.77 2.744	-13.93, -16.19 2.665, 2.627	-16.20, -19.13 2.635, 2.594
	$2p\zeta + 4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}$	$2(p+a)\zeta + 4p^2\zeta^{3/2}$	$\frac{2(p+a)\zeta}{+ 4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}}$
$d_{daa} d_{daa} a_{daa} \leftarrow$	-8.31, -9.59 2.776, 2.735	-12.54, -14.14 2.685, 2.654	-14.29, -16.01 2.658, 2.627
	$2p\zeta + 4a^2\zeta^{3/2}$	$2(p+a)\zeta$	$2(p+a)\zeta + 4a^2\zeta^{3/2}$
$d_{dda} a_{dda} a_{daa} \leftarrow$	-5.46, -7.07 2.844, 2.800	-8.31, -9.98 2.758, 2.725	-9.93 2.718
	$4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}$	$2a\zeta + 4p^2\zeta^{3/2}$	$2a\zeta + 4(p^2 + a^2)\zeta^{3/2}$

いる。Table 2は、 $\zeta$ の係数 (eq(5)では、 $g_0^A + g_0^D$ ) によって、4群に分けられていることが読み取れる。この項は、水素結合対を作っている水分子の型(多面体構造クラスターでは、*dda* か *daa*)で決まる。 $\zeta^{3/2}$ の係数は、隣接水分子の型に依存し、 $\zeta^2$ の係数はその先の水分子の型によって決定されることを導くことができる。

一般的な水素結合系への拡張性を確かめるために、HF/6-31G/ADDF法で探索した構造を初期値として、95個の(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>、210個の(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>の異性体をMP2/aug-cc-pvdzで再最適化し、LPMO PT法で解析した。HF部分のみを近似的にcounterpoise補正したMP2の相対エネルギーは、LPMO PTの値と1kcal mol<sup>-1</sup>以下で一致している。水分子は、*dda*, *daa*型に加えて、*ddaa*型や*da*型もあり、水素結合対は、 $g_0^A + g_0^D$ によって( $a \approx p \equiv 1$ と仮定すると)、5群に分類される。Figure 1は、(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>の異性体の群毎に、水素結合距離(O---HO)と、Dispersion項およびCT項の関係を示している。各群で特徴的な分布を示しているが、分布の幅は広い。多面体異性体の場合と同様に、隣接水分子とさらにその先の水分子の型に依存した $\zeta$ の高次の項によるものである。多面体異性体の場合と違い場合の数が多いので、分かり易い「見方」の工夫が必要である。CT項のプロットには、例外な一連の点が見いだされるが、対応する「異常点」はDispersion項に見つからない。原因については水素結合の構造と関連づけて検討が必要である。一番強い $g_0^A + g_0^D = 4$ は多面体異性体と同様に *dda*  $\Leftarrow$  *daa* であるが、多面体異性体には存在しない3の群は、*dda*  $\Leftarrow$  *da*, *ddaa*  $\Leftarrow$  *daa*, *dda*  $\Leftarrow$  *ddaa*, *da*  $\Leftarrow$  *daa* などである。

当然のことだが、クラスターを構成する水分子の幾何構造も、隣接する水分子の型に依存して系統的に変化する。Figure 2は、共にdangling OHをもつ*daa*型と*da*型のOHの長さ、この分子が水素供与(電子受容)している分子間の電荷移動項の関係を示している。相互作用が強ければ、OH結合距離は長くなる。勾配は*da*と*daa*でわずかであるが変化している。分子構造が隣接する水分子の型にどのように依存するか解析も必要となることを示している。LPMO PTではMulliken解析の電子密度の変化量を計算出来る。水素結合しているH原子のMulliken電荷の変化は系統的にわずかな負の値になっている。

水素結合の強さ、クラスターの構造・安定性は、水素供与・受容体のそれぞれに接続している水素結合鎖の型に強く依存している。液界面の水分子や大クラスターの表面分子の特異な振る舞いは、この鎖依存性と関係している。Mulliken理論に基づいて、簡単なモデルを提案することができたが、実用的なモデルポテンシャルの構築には解決しなければならない問題点があり、さらに大きなクラスターを含む系統的研究が必要である。

<sup>1</sup> PCCP 16 (2014) 11310; PCCP 18 (2016) 19746. <sup>2</sup> JPC A 112(2008)2962

