

Theoretical study on molecular stabilities in water clusters
based on atomic energies using quantum theory of atoms in molecules approach
(Osaka Pref. Univ.¹, RIMED²) ○Takamasa Yamaguchi¹, Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}

【序論】水分子クラスターを解析することで、水素結合ネットワークと安定構造に関する解釈を得ることができる。本研究では、安定構造を得る方法として、力場 (MM) 計算を行って広範なアンサンブルを作成した後、量子力学 (QM) 計算によりアンサンブルを再構築する方法を用いた^[1]。ここで、MM 計算は、信頼性の高いポテンシャル関数を用いることが望ましいため、分極を高い信頼性で高速に求めることができる応答核 (RK)^[2] を用いて新たな分極ポテンシャル関数を作成した。得られた安定構造に対して、小さなクラスターでは、分子間相互作用を解析する方法としてエネルギー分割法を用いることができる。しかしながら、大きなクラスターでは分割できないエネルギー成分が大きくなり、信頼性のある結果が得られない。そこで、Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)^[3]を用いて原子エネルギーに分割し、安定構造の解析を行った。

【方法】応答核を用いることで原子上の静電ポテンシャルの変化量と電場の変化量から分子の誘起分極と原子の誘起双極子モーメントを線形近似で表すことができる。

$$\Delta Q_a = \sum_b \left(\frac{\partial Q_a}{\partial v_b} \right) \Delta v_b, \quad \Delta \mu_a^r = \sum_b \sum_{s \in x, y, z} \left(\frac{\partial \mu_a^r}{\partial E_b^s} \right) \Delta E_b^s \quad (1)$$

ここで、 $\partial Q_a / \partial v_b$ と $\partial \mu_a^r / \partial E_b^s$ が応答核であり、 ΔQ_a と $\Delta \mu_a^r$ はそれぞれ原子 a の誘起電荷と誘起双極子モーメントを表し、 Δv_b と ΔE_b^s はそれぞれ原子 b の静電ポテンシャルと電場の変化量を表している。また、 r, s は x, y, z 成分を表しており、得られる ΔQ_a と $\Delta \mu_a^r$ を用いることで分極エネルギーを得ることができる。一方、静電相互作用エネルギーと van der Waals 相互作用エネルギーは、二量体の異なる配向を用いて決定した。計算方法は、M06-2x/6-311+G(d,p)を用いた。

構造の探索はモンテカルロ (MC) 法を用いて行った。MM 計算を用いて構造 x から y への変位を行った場合、QM 計算の重み付けされた x から y への MC 遷移確率は次式で表される。

$$acc(x \rightarrow y) = \min(1, \exp(-\beta(\Delta E_{QM} - \Delta E_{MM}))) \quad (2)$$

得られた安定構造について、QTAIM を用いることで系全体のエネルギーを原子単位に分割することができる。分割の境界面 $S(r)$ は、その法線ベクトル $n(r)$ と電荷密度のグラジエント $\nabla \rho(r)$ が直交する面になり、次式で表される。

$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0, \text{ for every point on the surface } S(r) \quad (3)$$

QTAIM を用いた計算は、AIMAll プログラム^[4]を用いて行った。

【結果】水分子二量体の分子間相互作用エネルギーについて、新たに作成した分極ポテンシャル関数 RKP Potential (RKP), MCY, および TIP3P の結果を Fig. 1 に示した. この結果から, RKP は最も良好に QM 計算を再現できることが明らかになり, 応答核を用いた信頼性の高い分極ポテンシャル関数の作成に成功したと言える.

Fig. 2 (a)に多種の水素結合形態を持つ水分子六量体の一つの安定構造を示し, Fig. 2 (b)に QTAIM を用いて得られた原子エネルギー変化の結果を示した. Fig. 2 (b)は, 赤色が安定化, 青色が不安定化を表し, 球の半径が孤立分子からの安定化または不安定化の大きさを表している. この結果から, 水素結合を形成することで, 酸素原子が安定化, 水素原子が不安定化しており, 水素原子については水素結合を行っている原子の方が不安定化が大きいことが明らかになった. また, Fig. 3 に QTAIM を用いて得られた酸素原子の誘起電荷と原子エネルギー変化の比較を示した. この結果から, 酸素原子の誘起電荷と原子エネルギー変化に高い相関があることを明らかにした. 水素原子についても同様に高い相関を明らかにしており, 原子の安定性において電荷の誘起量が重要であると言える. なお, RKP を用いた構造の探索効率, 各水素結合形態における原子の安定性, および水分子クラスター内の分子の安定性については当日報告する.

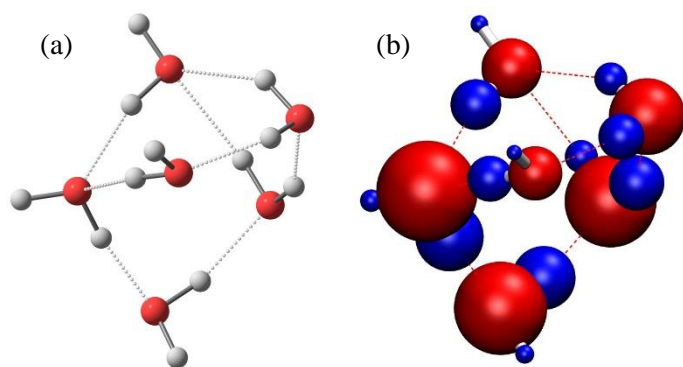


Fig. 2. 水分子六量体の安定構造と各原子の原子エネルギー変化. (a): 構造, (b): 各原子の原子エネルギー変化.

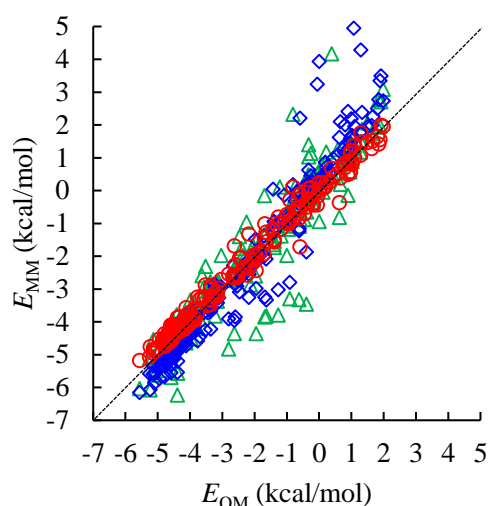


Fig. 1. 水分子二量体における分子間相互作用エネルギー E の比較.
○: RKP, ◇: MCY, △: TIP3P.

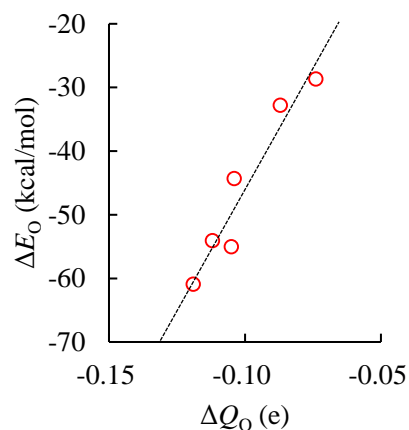


Fig. 3. 水分子六量体における酸素原子の誘起電荷 ΔQ_O と原子エネルギー変化 ΔE_O の比較.

- [1] R. P. Muller and A. Warshel, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17516.
- [2] T. Asada, K. Ando, K. Sakurai, S. Koseki and M. Nagaoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 26955.
- [3] Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- [4] AIMAll (Version 15.09.27), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2015 (aim.tkgristmill.com)