

水素結合形成した水の分極効果の理論的解析

¹静岡大・教育

○伊藤広伸¹, 鳥居肇¹

Theoretical analysis of the polarization effect of hydrogen-bonded water

○Hironobu Ito¹, Hajime Torii¹

¹ Graduate School of Education, Shizuoka University, Japan

【Abstract】 Hydrogen bond plays a central role in aqueous solutions and various biomolecules. Upon its formation, the electric polarization is enhanced from that of an isolated molecule. It is known that the intermolecular charge flux (intermolecular transfer of electron density through hydrogen bonds) significantly contributes to the dipole moment in liquid water^[1]. However, with regard to the effect on the electric polarizability, the relative contributions of the intermolecular charge flux and the intermolecular electrostatic interaction have not yet been clarified. In this work, we calculate the electron density variations in water clusters caused by applying an external electrical field, and analyze the relation between the polarizability and the behavior of electrons in hydrogen-bonded water systems.

【序】 水素結合は様々な液体系や生体分子系において中心的な役割を担っており、水素結合を形成した分子の分極は孤立分子系と比べて大きく変化する。液体水の双極子については、分子間の静電相互作用の効果だけではなく、分子間で電子密度が移動することによる分子間電荷フラックスの効果が大きく寄与することが分かっている^[1]。しかしながら、分極率に対する分子間の静電相互作用と分子間電荷フラックスの効果の相対的な大きさについては、明らかではない。本研究において我々は、水クラスター系を対象に、外部電場を印加することによる電子密度変化の詳細を計算し、水素結合形成した水の分極率と電子の振舞いの関連性を解析する。

【方法 (理論)】 分極率 $\alpha^{(el)}$ は系に外部電場 $\mathbf{E}^{(ext)}$ を印加したことによる双極子モーメント $\mu^{(el)}$ の変化率 $\partial\mu^{(el)}/\partial\mathbf{E}^{(ext)}$ から計算することができる。しかしながら、 $\alpha^{(el)}$ は計算の対象とした系全体の物理量であり、局所的な電子密度変化は分からない。そこで我々は、これを過去の知見をもとに次のように展開した^[2]。

$$\partial\mu^{(el)}/\partial\mathbf{E}^{(ext)} = -e \int d\mathbf{R} \mathbf{R} (\partial\rho^{(el)}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(ext)}) \quad (1)$$

ここで $\rho^{(el)}(\mathbf{R})$ は座標 \mathbf{R} における電子密度であり、外部電場を印加したことによる電子密度変化 $\partial\rho^{(el)}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(ext)}$ を計算することによって、対象系の分極率と電子の振舞いを関連づけることができる。我々の興味は分子間の相互作用によって生じた分極率の変化にあるため、次式のようにクラスター系における電子密度変化量から孤立分子系(分子 m)における電子密度変化量を差し引いた量を計算した。

$$\delta(\partial\rho^{(el)}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(ext)}) = \partial\rho^{(el)}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(ext)} - \sum_m (\partial\rho^{(el)}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(ext)})_{molec}^{(m)} \quad (2)$$

この物理量には周囲の分子から発生した電場により生じる分子内分極の効果が含まれている。そのため次式のように、分子間静電相互作用による分子内分極の効果を差し引いて分子間電荷フラックスによる電子密度変化を算出した。

$$\delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(\text{ext})})_{\text{ICF}} = \delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(\text{ext})}) - \delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial\mathbf{E}^{(\text{ext})})_{\text{elst}} \quad (3)$$

本研究において、計算は水クラスターを対象に、B3LYP/6-31+G(2df,p)レベルで行い、分子間の相互作用は Counterpoise 法により基底関数の重なり誤差を修正した。

【結果・考察】 水二量体(図1)の O⋯O 方向に Z 軸を取り、水素結合ドナー水分子面を ZX 平面に定義する。さらに、水分子の HOH 角の二等分線に沿って z 軸を取り、分子平面が zx となるように分子軸を定義する。水二量体の電子状態計算により、分子間電荷フラックスによる分極率は分子間静電相互作用による分極率と比べて XX 成分及び ZZ 成分は約 0.2 倍程しかないが ZX(XZ)成分は約 2.5 倍であり、分子間電荷フラックス効果は無視できないことが分かった。さらなる解析として、式(3)に従って計算した水二量体の分子間電荷フラックスによる電子密度変化を ZX 平面にプロットしたものを図1に示す。図1(a)は X 軸正方向へ外部電場を印加した電子密度変化であり、水素結合ドナー水分子の O2p_z 軌道の電子が、水素結合を介して水素結合アクセプター水分子の O2p_y 軌道へ分子間移動し、それによって -Z 方向へ分極が生じて分極率の XZ 成分に対して負の寄与をすることが分かる。さらに分子間に亘る電子密度変化によりアクセプター水分子の O2p_y 軌道(i)の電子が O2p_z 軌道(ii)へ移動し、-X 方向へ分子内分極が生じて分極率の XX 成分に対して負の寄与をする。また、図1(b)は Z 軸正方向へ外部電場を印加した電子密度変化であり、水素結合ドナー水分子内の電子が水分子間の水素結合を形成する分子軌道及びアクセプター水分子の O2p_y 軌道へ電子が移動し、それによって -Z 方向へ分極が生じて分極率の ZZ 成分に対して負の寄与をすることが分かる。さらにアクセプター水分子の O2p_y 軌道(iii)の電子が水分子間の水素結合を形成する分子軌道へ移動し -X 方向へ分極が生じて分極率の ZX 成分に対して負の寄与をすることが分かる。

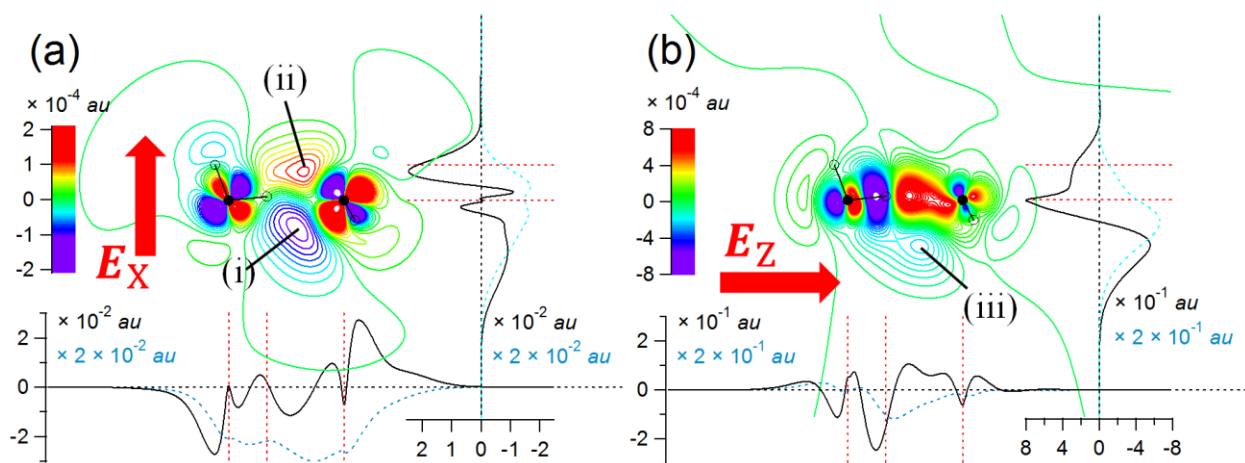


Figure 1. (a) Two-dimensional (ZX) contour plot of $\int dY \delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial E_X^{(\text{ext})})_{\text{ICF}}$, one-dimensional plots of $\int dXdY \delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial E_X^{(\text{ext})})_{\text{ICF}}$ and $\int dYdZ \delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial E_X^{(\text{ext})})_{\text{ICF}}$ (black curves), and their running integrals along the Z or X axis (blue curves) calculated for the water dimer, where Z is taken along the O⋯O direction, and the hydrogen-bond donor molecule (left) is placed on the ZX plane. In the two-dimensional plot, the locations of the oxygen and hydrogen atoms are indicated with the black filled and open circles, respectively. (b) Similar plots for $\delta(\partial\rho^{(\text{el})}(\mathbf{R})/\partial E_Z^{(\text{ext})})_{\text{ICF}}$. Label (i) and (iii) indicate the electron density variations in p_y orbital of hydrogen-bond acceptor molecule (right), and label (ii) indicates the electron density variations in p_z orbital of hydrogen-bond acceptor molecule, where the z axis lies along the bisector of the HOH angle, the x axis is defined as the other molecular in-plane axis.

【参考文献】

- [1] H. Torii. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 1219 (2014). [2] H. Torii. *J. Phys. Chem. A* **117**, 2044 (2013).