

Fused cube 水12量体の水素結合ネットワークの網羅と クラスターの安定性

○赤瀬 大, 相田 美砂子
広島大院理, 広島大 QuLiS
dai-akase@hiroshima-u.ac.jp

水クラスター(H_2O) $_n$ は水分子間の水素結合形成により生成し、多様な水素結合ネットワークを有する。水素結合の強い指向性のため、水クラスターの構造は水素結合によって支配される。そのため、水素結合の向きだけが異なる水素結合ネットワークを有する異性体のグループは、よく似た3次元構造をとる。例えば、book、cage、prism (triangular prism) 水6量体や cube 水8量体などである。このような同じ水素結合骨格をもつ異性体において、水素結合ネットワークの違い、すなわち、水素結合の向きの違いがクラスターの安定性及び水素結合の強さにどのように影響するのかを明らかにすることは、水分子の水素結合の協同性についての理解をより深めることに繋がる。

上述の異性体の中で、triangular prism 水6量体及び cube 水8量体は、すべての水分子が3本の水素結合を形成している。すべての頂点が3つの辺を共有する凸多面体に相当する水素結合骨格の水 n 量体は、2種類の水素結合様式の水分子から構成される。すなわち、 $n/2$ 個のダブルドナー・シングルアクセプター (*dda*) の水分子と $n/2$ 個のシングルドナー・ダブルアクセプター (*daa*) の水分子である。このタイプの水素結合骨格の異性体は、クラスレート水和物のケージ構造である dodecahedron 水20量体や tetrakaidecahedron (truncated hexagonal trapezohedron) 水24量体などを含み、比較的大きなサイズの水クラスターまで水素結合ネットワークが網羅されている。しかしながら、その他の水素結合骨格の水クラスターの研究例は少ない。本研究では、*dda*、*daa* の水分子に加えてダブルドナー・ダブルアクセプター (*ddaa*) の水分子を含む fused cube 水12量体について、水素結合ネットワークを網羅し、それぞれの水素結合ネットワークの安定構造を探索した。

Fused cubeは Fig 1 に示すようなネットワークで12個の点(水分子)と20本の辺(水素結合)をもつ。水クラスターの水素結合ネットワークに対応するためには、Fig 1 の{1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12}の点は *dda* あるいは *daa* に、{5, 6, 7, 8}の点は *ddaa* の水分子に対応するような水素結合の向きの組にならなければならない。そのような有向グラフを列挙し、同型グラフを取り除くことでトポロジ的に区別できる fused cube 水12量体の水素結合ネットワークを網羅した。網羅した fused cube 水12量体それぞれについて、構造最適化により安定構造を探索した。初期構造は、水分子の酸素原子を Fig 1 のように等間隔に配置し、水素結合ネットワークを形成するように水分子を配向させて生成した。構造最適化は Gaussian 09 を使用し、計算レベルは MP2(full)/aug-cc-pVDZ とした。

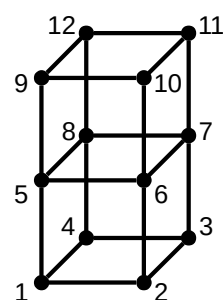


Fig 1 Fused cube framework

Fused cubeは、2つの cubeが1つの面(4つの点)を共有していると見なせる。Cube 水8量体では全部で14種類の水素結合ネットワークが形成でき、その内2種類の異性体 (D_{2d} と S_4) が安定で、ほぼ同じエネルギーをもつ。この2つの cube 水8量体の水素結合ネットワークのみの組み合わせから4種類の水素結合ネットワークの fused cube 水12量体が形成できる。構造最適化の結果、その内3種類の異性体がエネルギー的に安定であることが分かった。また、すべての fused cube 水12量体が水素結合ネットワークを保つ安定構造をもつのかを解析したところ、水素結合ネットワークによっては十分な強さの水素結合が形成できず fused cube の形が崩れる異性体があることを見いだした。