

## プロトン化水クラスター8量体における安定構造の理論的研究

○須田岬<sup>1</sup>、相田美砂子<sup>2</sup>、赤瀬大<sup>2</sup>、寺前裕之<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>城西大学院理学研究科(〒350-0295 埼玉県坂戸市けやき台 1-1)

<sup>2</sup>広島大学院理学研究科(〒739-8526 広島県東広島市鏡山 1-3-1)

### 【序論】

プロトン化水(Protonated Water 以下、PW)クラスター $n$ 量体( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ )は、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 分子1個と $\text{H}_2\text{O}$ 分子 $n-1$ 個が水素結合により結合した化合物である。例えば、PW クラスター8量体は $\text{H}_3\text{O}^+$ 分子1個と $\text{H}_2\text{O}$ 分子7個が水素結合により結合してできた化合物である。PW クラスターは水素結合パターンが異なる多様な分子構造とそれらに伴う性質を持つことができるため、局所安定構造も多くなり最安定構造を見つけることは困難となる。そのため様々な種類の研究が行われている。その研究の例としては、赤外スペクトルの測定実験、トポロジーを用いた安定構造の研究などがある。

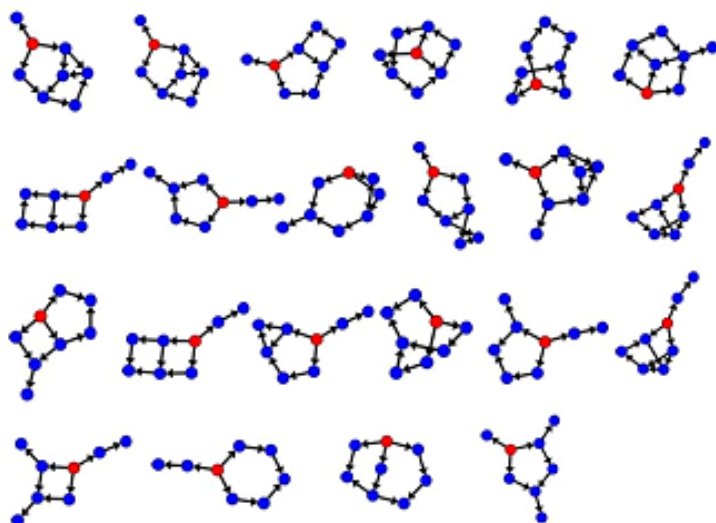


図1 HF/6-31G\*\*レベルにおける最安定構造から Headrick らが示唆する最安定構造までの 22種類の有向グラフ

我々は以前にPW クラスター8量体に対して HF/3-21G レベルの計算を行い、高次元アルゴリズムによる構造最適化により局所安定構造を130種類求めた。[1]

しかし、Headrick ら [1] が MP2/aug-cc-pVDZ レベルの計算により8量体における最安定構造と示唆した構造(図3)は求めることはできなかった。そこで、次に HF/6-31G\*\*レベルでの高次元アルゴリズムによる構造最適化を行うことで、PW クラスター8量体の安定構造が85種類求めた[1]。85種類の安定構造の中には、Headrick らが示唆した構造が最安定構造から22番目に安定な構造として含まれていた。

しかし、HF/6-31G\*\*レベルの計算では Headrick らが行った計算より計算精度が低く、充分であるとは言えないので、我々も Headrick らが行った計算と同様の計算レベルで計算する必要があるため、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで再度構造最適化を行い、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで基準振動数解析を行って最適化構造の確認を行った。

### 【計算方法】

高次元アルゴリズムを用いた構造最適化には GAMESS プログラムを使用し、その他の計算では、分子軌道計算プログラム Gaussian09 を使用した。MP2/aug-cc-pVDZ レベルを用いた構造最適化を行って、さらに基準振動数解析を行う事により安定な構造であることを確認した。

### 【結果と考察】

85種類のHF/6-31G\*\*の最適化構造から58種類のMP2/aug-cc-pVDZの最適化構造を得ることができた。これらの57種類の構造の中から、最安定構造と比較のため2番目と3番目に安定な構造を図2に左から順に示し、Headrickらの構造を図3に示し、最安定構造と2番目・3番目に安定な構造の有向グラフを図4に示した。また、表1には57種類の構造のエネルギー値を示した。

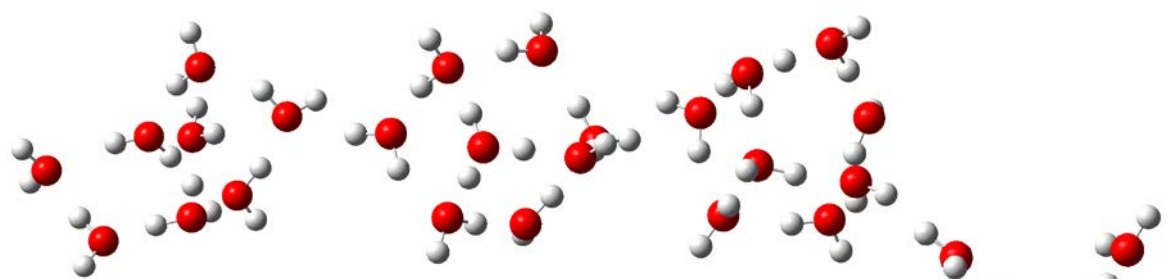


図2 MP2/aug-cc-pVDZ レベルにおけるPW クラスタ-8 量体の安定構造

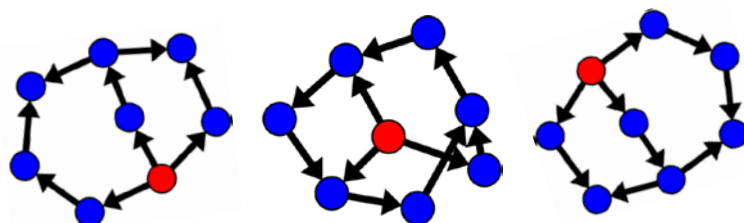


図4 MP2/aug-cc-pVDZ レベルにおけるPW クラスタ-8 量体の有向グラフ

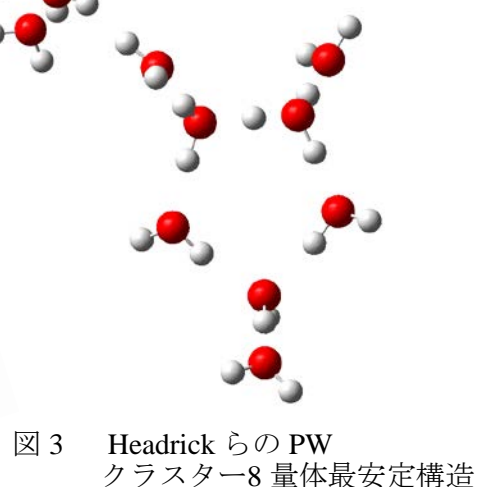


図3 Headrick らの PW クラスタ-8 量体最安定構造

図2の3種類の構造は最安定構造と2番目・3番目に安定な構造を左から示しており、水素結合数の数が最適化構造では、9本、2番目に安定な構造では10本、3番目に安定な構造では9本の結合となった。Headrickら(図3)の構造は今回も最安定構造ではなく、20番目に安定な構造となり、水素結合数が8本となった。最安定構造と二番目に安定な構造から二番目に安定な構造の方が水素結合数が多いことから、PW クラスタ-8 量体において水素結合数の数は安定構造を決める条件ではないことがわかる。

我々が以前に行った HF/6-31G\*\* レベルの計算結果における最安定構造から21番目の構造が本研究の最安定構造である。HF/6-31G\*\* レベルでの計算結果で得られた、安定性が低かった構造が MP2/aug-cc-pVDZ レベルでの計算では安定性が高くなったことがわかる。

### 参考文献

- [1] 相田美砂子、赤瀬大、寺前裕之 第35回情報化学討論会(広島), 2012年10月, P14.
- [2] J. M. Headrick, *et al.*, *Science*, 308, 1765-1769 (2005)