

Title	溶液および界面の振動分光学：水の水素結合状態と水素結合エネルギーの相関
Author(s)	下赤, 卓史
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2013), 2012: 28-29
Issue Date	2013-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/173993">http://hdl.handle.net/2433/173993</a>
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

## 溶液および界面の振動分光学

## Vibrational Spectroscopic Study of Solution and Surface Chemistry

## —水の水素結合状態と水素結合エネルギーの相関—

京都大学化学研究所 分子環境解析化学領域 下赤卓史

## 背景と目的

我々は、水やアルコールの OH 伸縮振動 ( $\nu_{\text{OH}}$ ) バンドの解析に協同性を考慮するための概念として、二分子周りの水素結合パターンを導入した<sup>[1],[2]</sup>. これは、D (水素供与体) A (水素受容体) まわりの水素結合パターンを、 $d_b a_D D A d_A a_A$  ( $d$  および  $a$  はそれぞれ DA に対する水素供与、受容数) と表記して分類するものである. また、それぞれのパターンにおける DA 間の結合強度の指標として、強度因子  $M_{\text{OH}} = -d_b + a_D + d_A - a_A$  を提案した. この方法によれば、水の水素結合パターンは Free (DA 間に結合無し), 以降結合強度が弱い順に  $M_{\text{OH}} = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$  の 8 種類に分けられる. 水素結合パターンの  $d_b a_D D A d_A a_A$  による表記の例を Fig. 1 に示す.

以前の研究で、量子化学計算で得た  $\nu_{\text{OH}}$  バンド位置と  $M_{\text{OH}}$  に相関があることがわかった. これは、 $M_{\text{OH}}$  が水素結合強度の直接的な指標であることを意味し、水素結合エネルギーと相関があると期待される. 本研究では、様々な  $M_{\text{OH}}$  をもつ水クラスター群の量子化学計算を行い、それぞれの水素結合エネルギーの値から、各  $M_{\text{OH}}$  の水素結合エネルギーを classical least squares (CLS) 回帰法で求めた.

## 計算法

量子化学計算は、Gaussian 03 プログラムを用い、密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G\*\*) で構造最適化および基準振動解析を行った. 気体中に存在が示唆されているクラスター群と、液体中に多く現れる水分子の配置<sup>[3]</sup>を参考にしたクラスター群について計算した. 各クラスター ( $n$ 量体) と単量体の全エネルギー  $E(n\text{-mer})$ ,  $E(\text{monomer})$  を得たのち、それぞれのクラスターが水素結合形成により安定化したエネルギー  $E_{\text{Hb}}$  を (1) 式を用いて計算した.

$$E_{\text{Hb}} = n E(\text{monomer}) - E(n\text{-mer}) \quad (1)$$

$E_{\text{Hb}}$  はクラスター中の各水素結合エネルギーの総和であると仮定すると、 $M_{\text{OH}}$  に分類される水素結合の結合エネルギー ( $\bar{E}(M_{\text{OH}})$ ) を定義することで、(2) 式が成り立つ.

$$E_{\text{Hb}} = \sum_{M_{\text{OH}}=-2}^4 m(M_{\text{OH}}) \bar{E}(M_{\text{OH}}) \quad (2)$$

ここで、 $m(M_{\text{OH}})$  は、クラスター中の  $M_{\text{OH}}$  に分類される水素結合の数である. (2) 式はすべてのクラスターについて成り立つ式であり、以下のような行列とベクトルの式に拡張できる.

$$\mathbf{E}_{\text{Hb}} = \mathbf{m} \mathbf{E}_{\text{M}} + \mathbf{R} \quad (3)$$

この式は、(4) 式のように CLS 回帰計算を行うことで、未知のベクトル  $\mathbf{E}_{\text{M}}$  を求めることができる.

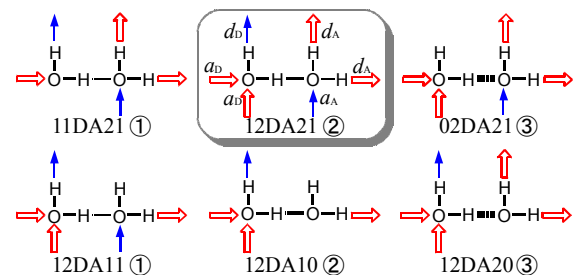


Fig. 1 Examples of the hydrogen-bonding patterns represented by  $d_b a_D D A d_A a_A$ . The number in circle corresponds to the  $M_{\text{OH}}$  value.

$$\mathbf{E}_M = (\mathbf{m}^T \mathbf{m})^{-1} \mathbf{m}^T \mathbf{E}_{\text{Hb}} \quad (4)$$

### 結果と考察

Fig. 2は、CLS回帰計算で得られた $\bar{E}(M_{\text{OH}})$ を $M_{\text{OH}}$ に対してプロットした結果である。 $M_{\text{OH}}$ の増加に伴い結合エネルギーが増加することが確かめられ、その増加は $M_{\text{OH}}$ に対して線形的であることが分かった。

氷(氷I)中の水素結合エネルギーは28.0 [kJ mol<sup>-1</sup>]であることが知られており<sup>[4]</sup>、本研究で得られた $\bar{E}(2)$ に近い。氷は、水分子がいずれも4配位した水素結合ネットワークを形成している。つまり、氷中のすべての水素結合はDAの周りがすべて配位された $M_{\text{OH}} = 2$ に分類されるため、(Fig. 1参照)氷中の水素結合エネルギーが $\bar{E}(2)$ と近いことは妥当である。

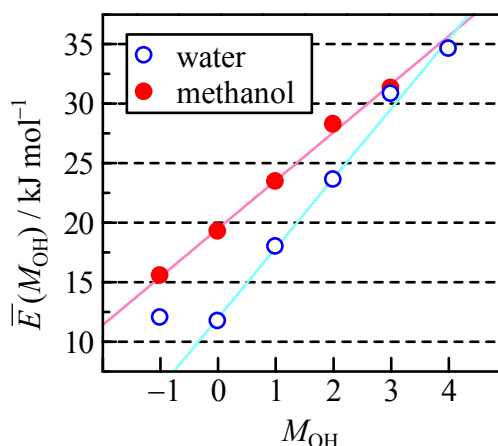
Fig. 2には、メタノールについて行った計算結果を併せて示している。両者を比較すると、ほとんどの $M_{\text{OH}}$ でメタノールの $\bar{E}(M_{\text{OH}})$ が高いことが分かったが、 $M_{\text{OH}}$ の増加に伴う $\bar{E}(M_{\text{OH}})$ の増加は、水のほうが大きいことがわかった。ゆえに、水素結合の協同性は水のほうが高いことが明らかとなった。

### 文献

- [1] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
- [2] K. Ohno, T. Shimoaka, N. Akai, Y. Katsumoto, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7342.
- [3] M. Matsumoto, A. Baba, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134504.
- [4] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon Press, Oxford, 1969.

### 参考論文

- T. Shimoaka, T. Hasegawa, K. Ohno, and Y. Katsumoto, *J. Mol. Struct.* 2012, **1029**, 209.



**Fig. 2.** Hydrogen-bonding energy of the pattern with  $M_{\text{OH}}$  for water and methanol clusters,  $\bar{E}(M_{\text{OH}})$ , plotted against the  $M_{\text{OH}}$  index.