

プロトン化水クラスター($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n=4\sim 6$)の 条件付水素結合パターンと安定構造

(広島大院理、広島大 QuLiS) 杰力買合木提江、三宅敏子、相田美砂子

mjelill@hiroshima-u.ac.jp

[序]プロトン化水クラスターは水素結合パターンのトポロジ的に異なる多様な構造をとる。我々は以前の研究で水素結合パターンをルート有向グラフで用いて表し、数え上げを行うことで、トポロジ的に可能な水素結合パターンの数を得た。さらに、 $n=2\sim 4$ についてトポロジ的に可能な水素結合パターンのそれぞれについて初期構造を作り非経験的分子軌道法を用いて構造最適化を行うことで、全ての安定構造を得た。しかし、水分子数が多くなるにつれてその数は膨大なものとなる。中サイズ($n=5\sim 10$)プロトン化水クラスターに対しても、膨大な数のトポロジ的に可能な水素結合パターンが存在するので、安定構造を全て求めるのは難しい。

本研究ではプロトン化水クラスターのトポロジ的に可能な異なるルート有向グラフにいくつか条件を与える。この条件にあてはまるものに限定して数え上げを行う。得られたルート有向グラフを条件付ルート有向グラフとよび、それらに相当する水素結合パターンを条件付水素結合パターンとよぶことにする。得られた条件付水素結合パターンのそれぞれについて、初期構造を作り、非経験的分子軌道法を用いて構造最適化を行い、トポロジ的に異なる全てのプロトン化水クラスターの安定構造を求める。

[計算方法と結果] プロトン化水クラスター($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n=3$))において、全てのトポロジ的に可能な水素結合パターンに、次のような四つの条件を加える。

H_3O^+ は他の水分子からプロトンを受け入れない。

H_3O^+ は必ず二つ以上の水分子にプロトンを供与する形の水素結合を形成する。

H_3O^+ が二つの水分子にプロトンを供与する時、そのプロトンを受け入れた水分子は、他の水分子からプロトンを受け入れる形の水素結合を形成できない。

H_3O^+ が三つの水分子にプロトンを供与する時、三つの水分子の全てが、他の水分子からもう一個プロトンを受け入れた形の水素結合を形成することは、できない。

n	3	4	5	6	7	8
Rooted graph の総数	3	11	58	294	1806	12326
Rooted digraph (トポロジ的に可能な水素結合パターン)の総数	9	63	561	5843	68696	896063
Restricted rooted digraph の総数	1	5	39	338	3523	42074
Local minimum の総数 (MP2/6-31G**)	1	3	9	44	計算中	

表1 . ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$)について条件付ルートグラフの数え上げと構造最適化の結果

[まとめ] $n=5$ の場合、他の研究で報告された6個の安定構造の他に3個の新たな構造を見出した。最もエネルギーの低い安定構造は今までの他の研究で報告されたものと同じであった。 $n=6$ の場合、44種類の安定構造を得た。今までの他の報告されていたものに加えて新たに35種類の構造を見出した。最もエネルギーの低い安定構造は今までの他の研究で報告されたものと異なっている。