

## エネルギー分配法を用いたクラスター分子の解析

(京大院工)○天野 達夫、佐藤 啓文、榎 茂好

## 【緒言】

量子化学の発展と計算機性能の向上によって、現在では大小様々な系の全エネルギーが計算できるようになったが、それらを化学的直観によって理解する方法はいまだに確立されていない。その一つの試みが、分子の全エネルギーを以下の(1)式のようにして分配する方法である。

$$E = \sum_I E_I + \sum_{J>I} E_{IJ} \quad (1)$$

ここで  $E_I$  は原子  $I$  からのエネルギー寄与 (1 中心項)、 $E_{IJ}$  は原子  $I$  と原子  $J$  の間の相互作用エネルギーの寄与 (2 中心項) にあたる。近年 Mayer、Ichikawa、Nakai、Sato らがこうしたエネルギー分配に関する研究結果を報告している<sup>1-5</sup>。本研究では、Sato らによって開発されたエネルギー分配法を用いて、水素結合クラスターの性質を検討した。

## 【計算の詳細】

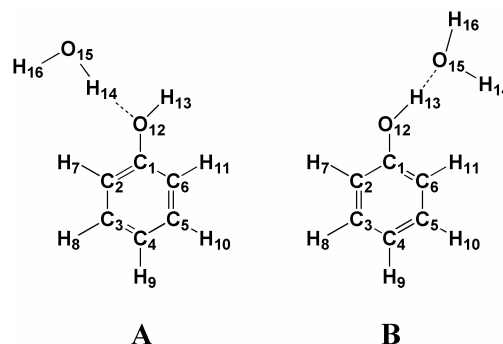
構造最適化には Gaussian03 プログラムを用いた。フェノール、水をそれぞれ単独で構造最適化し、水素結合錯体は 2 分子の相対配置のみを最適化した。エネルギー分配の計算は GAMESS プログラムを修正して用いた。計算は全て RHF 法を用いた。基底関数は 6-31G(d,p) を用いた。

## 【結果と考察】

ここでは具体的な系として、水-フェノールクラスターについて、水素結合性の 2 つのタイプのクラスターを検討した (Scheme)。H、C、O の各原子がフェノール、水の各モノマーを作る際の 1 中心エネルギーの変化を Table 1 に、モノマーがクラスターを作る際の、結合を作っている各 2 中心項のエネルギー変化を Table 2 に示す。

Table 1 から、電気陰性度が高く、孤立原子に比べ分子中で Population を増す酸素は、より大きな安定化エネルギーを得て、電気陰性度の低い水素、炭素はその逆となることが確認できる。とくに酸素に結合した炭素、水素の不安定化が大きくなっており、化学的直観にも一致する。

Table 2 から、系全体の相互作用エネルギーは A で -8.7 kcal/mol、B で -6.0 kcal/mol となり、どちらも実験的に知られている水素結合の強さ 2-10 kcal/mol の範囲に収まっていることから、まずこの点においてこの計算結果が妥当であることが分かった。錯体 A の 2 中心項の絶対値を見ると、ベンゼン環 C-C 結合が 166-184 kcal/mol、C-O 結合が 155 kcal/mol、C-H 結合が 100-104 kcal/mol、O-H 結合が 112-123 kcal/mol となっており、結合解離エネルギーと同様の大小関係が見てとれる。A の C-O 結合が一般の C-O 単結合の場合 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$  では 103.8 kcal/mol) より大きいのは、ベンゼン環と共役し、芳香性を帯び



Scheme. Atomic labels of the two clusters

**Table 1.** 1-center energy change to form phenol and water. Values are in kcal/mol.

Phenol	$\Delta E$
C1	101.2
C2	30.6
C3	31.0
C4	33.2
C5	33.1
C6	31.7
H7	17.0
H8	14.4
H9	13.5
H10	14.3
H11	12.6
O12	-43.5
H13	50.8
Water	$\Delta E$
H14	45.1
O15	-51.0
H16	45.1

**Table 2.** 2-center energy change to form complexes A and B.  $\Delta E = E(\text{complex}) - E(\text{monomer})$ . All the values are in kcal/mol. Dotted bonds mean hydrogen bonds.

Monomer	Complex A	$\Delta E(\text{A})$	Complex B	$\Delta E(\text{B})$	
C1-C2	-183.1	-188.1	-5.0	-183.3	-0.2
C2-C3	-165.9	-168.4	-2.5	-165.2	0.7
C3-C4	-166.3	-167.2	-0.9	-166.2	0.0
C4-C5	-168.6	-169.0	-0.4	-167.8	0.8
C5-C6	-184.0	-186.4	-2.4	-186.4	-2.4
C6-C1	-165.5	-167.5	-1.9	-163.1	2.5
H7-C2	-104.3	-109.3	-5.0	-104.1	0.2
H8-C3	-100.6	-101.2	-0.5	-100.1	0.5
H9-C4	-103.0	-103.1	-0.1	-102.6	0.4
H10-C5	-99.7	-100.1	-0.4	-99.4	0.3
H11-C6	-102.4	-102.0	0.4	-105.8	-3.3
O12-C1	-154.7	-153.7	1.0	-162.3	-7.6
H13-O12	-123.2	-126.2	-3.0	-130.7	-7.5
H14...O12		-48.6	-48.6		
O15...H13				-58.1	-58.1
O15-H14	-112.3	-118.8	-6.4	-116.2	-3.9
H16-O15	-112.3	-113.8	-1.5	-116.2	-3.9
$\Delta E(\text{TOTAL})$			-8.6		-5.9

るという事実に矛盾しない。

水素結合にあたる 2 中心項 ( $\mathbf{A} \cdots \text{O}_{12} - \text{H}_{14}$ ,  $\mathbf{B} \cdots \text{H}_{13} - \text{O}_{15}$ ) の相互作用エネルギーはそれぞれ -48.6 kcal/mol、-58.1 kcal/mol となり、共有結合している OH 間相互作用エネルギーの約半分に相当するほどの強い相互作用であることが分かった。それでも全相互作用エネルギーが 7 kcal/mol 前後になるのは、主に近付いた 2 つの酸素原子間 (15-12 間) の反発によって相殺されるためであることも分かった。これらの結果は化学的直観に合致し、エネルギー分配が妥当な値を算出していることを示唆している。

また、ベンゼン環の結合を作っている 2 中心項のエネルギーはほとんど変化が無く、ベンゼン環を作っている C-C 結合は、水分子との水素結合程度では変化しないほど剛直であることが示唆される。

結合次数の解析をすると、フェノール単体のときの O-H 結合の次数は 0.871、水単体のとき O-H 結合の次数は 0.884 であった。それらはクラスター **A** 中ではそれぞれ 0.866、0.844 (水素結合側の OH)、クラスター **B** 中ではそれぞれ 0.815、0.870 (どちらの OH も) となり、水素結合に関与する O-H 結合の次数が顕著に下がっていることが分かった。一方、Population の解析をすると、酸素で増加し、水素で減少していた。これらのことから、O-H 結合は水素結合に関与することによって分極が大きくなり、共有結合性に対するイオン結合性の比率が高くなったといえる。そのために、その O-H 結合の 2 中心エネルギー (クラスター **A** における O15-H14、**B** における H13-O12) が負に増大していると考えられる。

#### 【文献】

- (1) Ichikawa, H.; Yoshida, A. *Int. J. Quan. Chem.* **1999**, *71*, 35.
- (2) Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 265.
- (3) Nakai, H. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 73.
- (4) Nakai, H.; Kikuchi, Y. *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *4*, 317.
- (5) Sato, H.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12714.