

3P042

NOMO 法による二水素結合系の量子効果に関する理論的研究

(早大先進理工) 五十幡康弘、塚本泰弘、今村穰、星野稔、中井浩巳

【緒言】新しい分子間の結合として二水素結合が注目されており、盛んに研究がされている。二水素結合系は $A-H^+ \cdots H-B$ の形をとり、静電的相互作用により結合を形成すると言われている。ここで原子Aは水素より電気陰性度の大きい原子で、原子Bはより小さい原子である。一般的には、窒素や酸素がAとなり、ホウ素、遷移金属、アルカリ金属などがBとなることが多い。分極で示したように、H-B結合はプロトン受容体として、H-A結合はプロトン供与体として振舞う。この現象は負に帯電した水素原子がプロトンを受け入れるという点で、従来の水素結合とは根本的に異なる結合である。

これまで、二水素結合系について数多くの理論的研究が *ab initio* 量子化学計算により行われてきたが、一部の例外を除いて核の量子効果は考慮されておらず、二水素結合に対する同位体効果などに関する検討[1,2]はほとんど行なわれてない。当研究室で開発してきた電子と原子核の波動関数を同時に求めることが可能な NOMO 法[2-5]は、核の量子効果や同位体効果などを適切に記述可能である。そこで、本研究では、NOMO/HF 法[3]や弱い相互作用の記述に適した NOMO/MP2 法[4]を二水素結合系に適用し、核の量子効果を構造などを通して議論を行う。

【計算条件】等核二原子分子では電子に対して cc-pVTZ、核に対して(7s7p7d)、二水素結合系では電子に対して 6-311++G*, 核に対して(5s5p5d)を基底関数として用いた。二水素結合系では、二水素結合を形成する二個の水素原子のみ量子的に扱い、その他の原子核は点電荷として扱った。最近開発を行った NOMO/MP2 法のエネルギー勾配は数値的に計算し、それ以外の場合では解析的[5]に求めた。また、結合距離は原子核の平均位置を用いて計算した。

【結果と考察】NOMO/HF法、NOMO/MP2法の数値検証を行うために、等核二原子分子の結合距離を求めた。得られた結果をTable 1 に示した。括弧内は、実験値からの誤差を示す。MAEは平均絶対誤差、RMSは誤差の二乗平均平方根である。NOMO/MP2 法は、アルカリ金属の Li_2 の場合を除き、NOMO/HF法よりも少ない誤差を与える。アルカリ金属の Li_2 、 Na_2 の場合、NOMO/HF法では長く見積もり、NOMO/MP2 法では逆に短く見積もる傾向が見られる。全分子のMAEは、NOMO/HF法の場合は 0.0469 Åとなり、

Table 1. Internuclear distances (Å) calculated by the NOMO/HF and NOMO/MP2 methods. The deviations from experimental values are shown in parentheses.

Molecule	NOMO/HF		NOMO/MP2		Exptl.
H ₂	0.7764	(0.0254)	0.7694	(0.0184)	0.7510
D ₂	0.7642	(0.0160)	0.7571	(0.0089)	0.7482
T ₂	0.7587	(0.0118)	0.7504	(0.0035)	0.7469
Li ₂	2.7976	(0.1177)	2.5611	(-0.1188)	2.6799
C ₂	1.2393	(-0.0063)	1.2457	(0.0001)	1.2456
N ₂	1.0660	(-0.0341)	1.1016	(0.0015)	1.1001
F ₂	1.3258	(-0.0917)	1.3818	(-0.0357)	1.4175
Na ₂	3.2007	(0.1175)	3.0099	(-0.0733)	3.0832
P ₂	1.8557	(-0.0401)	1.9001	(0.0043)	1.8958
Cl ₂	1.9823	(-0.0086)	1.9896	(-0.0013)	1.9909
MAE	(0.0469)		(0.0266)		
RMS	(0.0632)		(0.0461)		

NOMO/MP2 法では、0.0266 Åとなる。このことから、NOMO/MP2 法で相関を考慮することにより、誤差が大幅に減少していることがわかる。以上よりNOMO/MP2 法は信頼度の高い結合距離を与えることがわかった。

Fig. 1 に計算を行った二水素結合系 $H_3NX^+\cdots XBeH$ の構造を示した。X は量子的に扱った水素を示す。Table 2, 3 は $H_3NX^+\cdots XBeH$ の結合距離を NOMO/HF 法、NOMO/MP2 法で求めた結果である。括弧内は、X = H からの変化を示す。NOMO/MP2 法では NOMO/HF 法と比較して距離 $R(X_a-X_b)$ が約 0.2 Å 短くなっており、弱い相互作用である二水素結合を適切に考慮するためには相関の考慮が重要であることが示唆されている。NOMO/HF 法、NOMO/MP2 法の両者とも、H を D や T に置換することによって $R(X_a-X_b)$ が伸び、結合 $R(H_c-N)$ および $R(X_b-Be)$ が縮む傾向が見られる。例えば、X を H から D へ置換すると、 $R(X_a-X_b)$ では NOMO/HF の場合 0.0063 Å、NOMO/MP2 の場合 0.0158 Å 伸びていることがわかる。これは、一般的に観測されている同位体効果、つまり、重い同位体に置換した場合、非調和性の減少により結合距離が短くなる傾向とは逆の振る舞いをしている。二水素結合以外の部分の距離の変化は 10^{-3} Å 以下であり、同位体置換による二次的な効果は小さいと言える。

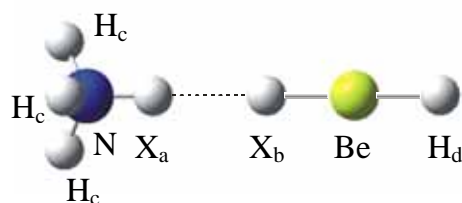


Fig. 1. Geometry of $H_3NX^+\cdots XBeH$.

Table 2. Bond distances (Å) of $H_3NX^+\cdots XBeH$ by the NOMO/HF method.

	X=H	X=D		X=T	
$R(H_c-N)$	1.0103	1.0104	(0.0001)	1.0104	(0.0001)
$R(N-X_a)$	1.0491	1.0408	(-0.0083)	1.0371	(-0.0120)
$R(X_a-X_b)$	1.7252	1.7316	(0.0063)	1.7343	(0.0090)
$R(X_b-Be)$	1.3789	1.3710	(-0.0079)	1.3674	(-0.0115)
$R(Be-H_d)$	1.3162	1.3164	(0.0001)	1.3165	(0.0003)

Table 3. Bond distances (Å) of $H_3NX^+\cdots XBeH$ by the NOMO/MP2 method.

	X=H	X=D		X=T	
$R(H_c-N)$	1.0231	1.0232	(0.0001)	1.0233	(0.0002)
$R(N-X_a)$	1.0635	1.0582	(-0.0053)	1.0556	(-0.0080)
$R(X_a-X_b)$	1.5573	1.5731	(0.0158)	1.5662	(0.0089)
$R(X_b-Be)$	1.3693	1.3663	(-0.0030)	1.3622	(-0.0071)
$R(Be-H_d)$	1.3134	1.3135	(0.0001)	1.3128	(-0.0006)

Table 4. Interaction energies of $H_3NX^+\cdots XBeH$ by the NOMO/HF and NOMO/MP2 methods.

Method	X	Energy (hartree)			ΔE (kcal/mol)
		H_3NX^+	$XBeH$	$H_3NX^+\cdots XBeH$	
NOMO/HF	H	-56.5186	-15.7307	-72.2620	-7.9765
	D	-56.5298	-15.7416	-72.2840	-7.9293
	T	-56.5349	-15.7467	-72.2942	-7.8741
NOMO/MP2	H	-56.7280	-15.7960	-72.5399	-10.0311
	D	-56.7367	-15.8044	-72.5568	-9.8761
	T	-56.7406	-15.8081	-72.5644	-9.8313

Table 4 は同位体置換による分子のエネルギーおよび相互作用エネルギー(安定化する場合をマイナスとする)の変化 ΔE を、NOMO/HF 法、NOMO/MP2 法によって計算した結果である。それぞれの分子は H, D, T の順にエネルギーが低下しており、質量の増大によるゼロ点振動エネルギーの減少を示している。また、NOMO/HF 法に比べ NOMO/MP2 法は約 2 kcal/mol ほど大きな ΔE を与えた。これは、NOMO/MP2 法で弱い相互作用が適切に考慮できたためと考えられる。相互作用エネルギー ΔE は X = H で最大であり、同位体置換すると減少する。このことは X = D, T では二水素結合が伸びることに対応している。以上より弱い相互作用の記述に適した NOMO/MP2 法を用いることで二水素結合に関する興味深い結果が得られた。

- [1] A. Hayashi, M. Shiga, M. Tachikawa, J. Chem. Phys., 125 (2006) 204310.
- [2] H. Nakai, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, M. Hoshino, Mol. Phys., submitted.
- [3] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, Chem. Phys. Lett., 290 (1998) 437.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, J. Chem. Phys., 118 (2003) 1119.
- [5] M. Hoshino, Y. Tsukamoto, H. Nakai, Int. J. Quant. Chem., in press.