

## 4E16

### 原子核の量子効果を考慮した硫化水素イオンクラスター における水素結合の理論的解析

(横浜市大院・生命ナノ<sup>1</sup>, 東大院・総文<sup>2</sup>)

○緒方勇大<sup>1</sup>、河津励<sup>1,2</sup>、立川仁典<sup>1</sup>

### Theoretical investigation of the intra-cluster hydrogen bond in hydrogen sulfide cluster ion with nuclear quantum effect

(Yokohama City Univ.<sup>1</sup>, The Univ. of Tokyo<sup>2</sup>)

○Yudai Ogata<sup>1</sup>, Tsutomu Kawatsu<sup>1,2</sup>, Masanori Tachikawa<sup>1</sup>

【序論】 低障壁水素結合 (LBHB) では二つの原子間で水素原子が共有されるため、水素結合を成す二つの重原子の距離が非常に短いこと、水素結合を成す水素原子が重原子間の中央に位置すること、また相対的に水素結合エネルギーが大きいことが特徴である。現実の系では Fig. 1 (i)(ii)に示した $\text{H}_3\text{O}_2^-$ や $\text{N}_2\text{H}_7^+$ のような小さなイオンクラスター内に存在することが示唆されている [1-4]。実際、 $\text{H}_3\text{O}_2^-$ と $\text{N}_2\text{H}_7^+$ の重原子間距離と反応障壁の高さは  $2.463 \text{ \AA}$ ,  $0.2 \text{ kcal/mol}$ と $2.785 \text{ \AA}$ ,  $2.2 \text{ kcal/mol}$ となり、上記の条件に適合する。さらに近年の研究から、LBHBはプロトン化リシン[5]や Photoactive Yellow Protein[6]のような生体分子中にも存在することが示唆されており、生体分子全体の構造・機能に対して LBHB が与える影響も議論されはじめている。

本研究では、新たに LBHB の候補として Fig. 1 (iii)に示した硫化水素イオンクラスター ( $\text{H}_3\text{S}_2^-$ ) に着目する。 $\text{H}_3\text{S}_2^-$ は重原子間距離こそ $3.383 \text{ \AA}$ と比較的長いものの、反応障壁は  $1.1 \text{ kcal/mol}$ と、 $\text{H}_3\text{O}_2^-$ や $\text{N}_2\text{H}_7^+$ と同様に低い。一方で、硫化水素イオンクラスターは実験的に扱うことが困難なため、理論的アプローチで構造を明らかにすることが期待されている [7,8]。

このような特異的な水素結合である LBHB を理論的に解析するためには、電子状態計算だけでなく、原子核の量子効果と温度効果を考慮した計算が不可欠である [2-5]。そこで本研究では、 $\text{H}_3\text{S}_2^-$ に対して原子核の量子効果と温度効果を共に考慮できる経路積分分子動力学 (PIMD) 法を適用し、クラスター内の水素結合構造を精密に解析した。あわせて温度依存性も含めた計算も行った。

【手法・計算条件】 経路積分法は  $N$ 個の量子的な原子核を  $N \times P$ 個の古典質点 (ビーズ) として展開することで、原子核の量子性を表現する手法である。配置生成には温度制御法として massive Nosé-Hoover chain 法を用

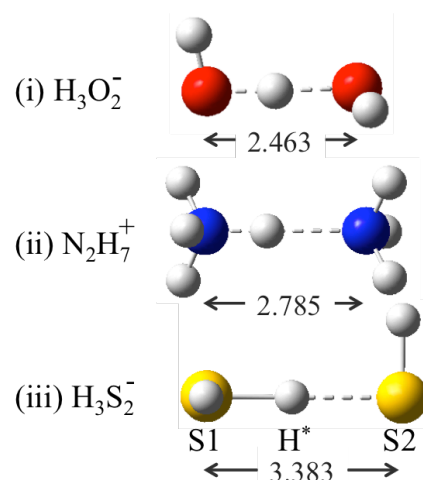


Fig. 1: Schematic illustrations of small ion clusters (i)  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , (ii)  $\text{N}_2\text{H}_7^+$ , (iii)  $\text{S}_2\text{H}_3^-$ .

いた分子動力学法を採用した。本研究では 50 K、150 K、300 K の三種類の温度で PIMD シミュレーションを実行し、ビーズ数  $P$  をそれぞれ 96、32、16 とした。すべての温度のシミュレーションにおいて、ステップ数 100,000 step、ステップ幅 0.1 fs とした。また、原子核の量子性を考慮しない従来の分子動力学法 (CLMD) も、同様の温度で 800,000 step ずつ行った。これらのシミュレーションにおける全ての原子間相互作用は電子状態計算を用いて RI-BHLYP/ def2-TZVP により評価した。

【結果・考察】  $\text{H}_3\text{S}_2^-$  の水素結合における水素原子の位置を相対的に評価するために、パラメータ  $\delta_{\text{H}^*} = R_{\text{S}_1\text{H}^*} - R_{\text{S}_2\text{H}^*}$  を定義した。各温度における PIMD と CLMD から得られた  $\delta_{\text{H}^*}$  の一次元分布を Fig. 2 に示す。(a), (b), (c) はそれぞれ 50 K と 150 K、300 K の CLMD と PIMD から得られた分布である。まず(a) 50 K に着目すると、CLMD において  $\delta_{\text{H}^*} = \pm 0.7 \text{ \AA}$  ほどにピークをもつのにに対し、PIMD においては  $\delta_{\text{H}^*} = 0 \text{ \AA}$  に分布が多く存在し、全体に PIMD では非局在化していることがわかる。これは 50 K において、水素原子が重原子間の中央付近に多く位置することを意味し、LBHB の特徴と一致する。このことから 50 K という低温では  $\text{H}_3\text{S}_2^-$  クラスタではその内部に LBHB をもつことが示唆される。また、(b) 150 K においても、PIMD における  $\delta_{\text{H}^*} = 0 \text{ \AA}$  の分布がわずかに減少するが依然水素原子が中央にいるという傾向が強い。一方で、(c) 300 K まで温度が上昇すると CLMD と同様に PIMD でも明確にダブルピークとなり、LBHB の特徴を失うことがわかった。さらに、高温領域では PIMD と CLMD の両方の分布が、熱揺らぎにより低温時より広域に分布をもつことがわかる。以上の結果から、 $\text{H}_3\text{S}_2^-$  は低温においては LBHB をクラスタ内にも有するが、温度上昇に伴い室温においては水素結合水素が重原子近傍に局在化する、温度依存性の強いイオンクラスタであることを見出した。

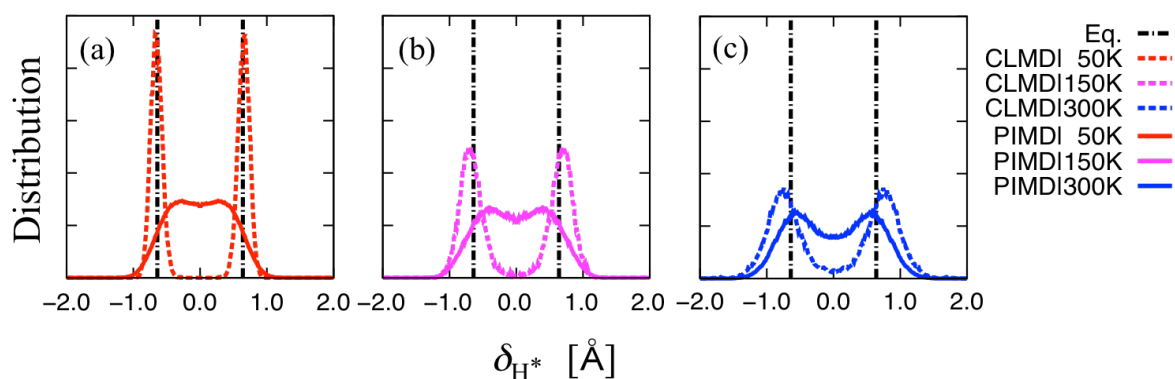


Fig. 2: One-dimensional distributions with respect to  $\delta_{\text{H}^*}$  at (a) 50 K, (b) 150 K, and (c) 300 K. Black dashed-dotted, red dash, purple dash, blue dash, red solid, purple solid, blue solid lines show equilibrium structure, CLMD at 50 K, CLMD at 150 K, CLMD at 300 K, PIMD at 50 K, PIMD at 150 K, PIMD at 300 K, respectively.

Reference: [1] G. A. Jefferey, Oxford University Press (1997). [2] M. Tachikawa, *et al.* JACS, 127, 11908 (2005). [3] K. Suzuki, *et al.* JCP, 129, 144310 (2008). [4] H. Ishibashi, *et al.* CPC, 9, 383 (2008). [5] Y. Ogata, *et al.* RSC Advances, 3, 25252 (2013). [6] S. Yamaguchi, *et al.* PNAS, 106, 440 (2009). [7] J. A. Tossell, *et al.* Geochem. Trans. 4, 28 (2003). [8] M. Meot-Ner, *et al.* Chem. Rev. 105, 213 (2005).