

経路積分分子動力学法を用いた

プロトン化シクロプロパンの解析

(東大院・総文¹,横浜市大・生命ナノ²)○河津 励^{1,2},立川 仁典²

Investigation of a protonated cyclopropane using the path integral molecular dynamics simulation

(Univ. Tokyo¹, Yokohama City Univ.²) ○Tsutomu Kawatsu^{1,2}, Masanori Tachikawa²

【序】正三角形の骨格を持ったシクロプロパン分子にプロトンが吸着する場合、シクロプロパンの3階対称性に基づいて、その頂点と辺にそれぞれ縮退した三つの準安定なプロトン吸着構造を持つ。それらの構造間のエネルギー障壁は比較的低く、吸着部位間のプロトン移動が最終的な安定構造の決定に影響を与えることが予想される。また、水素配置に基づいて様々な準安定構造が存在し、これらの状態間の確率分布、および量子化学的な安定構造を適切に決定するためには、プロトン移動における量子効果を考慮することが必要である。そこで我々は、原子核をビーズ展開することで原子核の量子効果を考慮することができ、かつ有限温度の構造分布を知ることができる経路積分分子動力学法(PIMD)を用いて、プロトン吸着シクロプロパンの安定構造の決定を行っている。

【計算】シミュレーションでは Fig.1 に示したプロトン化シクロプロパンの準安定構造を初期構造とした。この構造から三角形の開いた安定構造への遷移障壁は大きいため、今回行った室温以下のシミュレーションでは炭素の三角形構造を保つ[1]。経路積分分子動力学法の計算にはこれまでも我々の研究室で使われてきたハウスコードを用いている[2]。今回、新たに量子化学計算プログラム GAMESS とのインターフェイスを追加し、経路積分計算における原子間ポテンシャルは GAMESS を用いた on the fly 計算によって行っている。計算レベルには分子構造の妥当性やプロトン移動に関する遷移状態障壁の再現などを考慮して MP2/6-311G(2d,p)を用いた。また十分なサンプル数を確保するために、今回の計算では GAMESS 自体

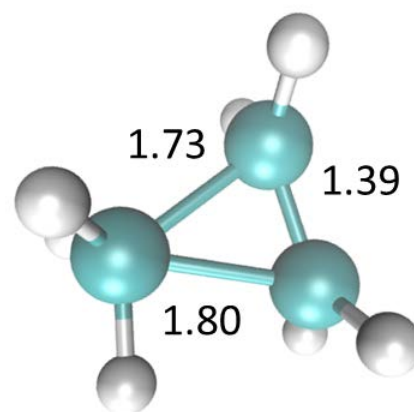


Fig.1. An equilibrium structure of the protonated cyclopropane. Numbers are C-C bond length in angstrom.

の並列計算を行うと共に、経路積分により展開されたビーズごとに対するプロセス並列計算についても従来通り行い、計算時間の大幅な短縮を図っている。上記の手法により、温度 300 K および 75 K において、50,000 steps (0.1 fs/step) のシミュレーションを行った。

【結果と考察】シミュレーションを実行してみたところ、エネルギー障壁以上にポテンシャル構造による有効障壁が大きく、三角形の頂点の間でのプロトン移動は与えた条件においては観測されなかった。一方でこの系ではメチル基様構造の回転障壁が非常に低く、またメチル基様構造の回転に合わせて、二つある $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 間の結合の程度が入れ替わり、それに伴い結合距離の長短が二つの結合の間で入れ替わる現象が観測された。経路積分分子動力学法の結果としてサンプリングされたこの結合距離の分布を Centroid と全ビーズについて Fig.2 に示した。Centroid と $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ 距離を比較してみて、Centroid ではダブルピークになっているにもかかわらず、ビーズ全体ではシングルピークのように見えている。これはビーズが Centroid 座標の周囲に広がりを持っているためである。経路積分分子動力学法ではこのビーズの広がりとは原子核の量子効果によるものと解釈できるが、Fig.2 で見ているのは重原子(炭素)間距離であり、プロトンの量子効果による電子状態の広がりが、重原子距離に量子論的な広がりを与えている例だと考えられる。本発表では、この結果を含めた、プロトン化シクロプロパン構造における量子効果の影響についての解析結果を報告する。

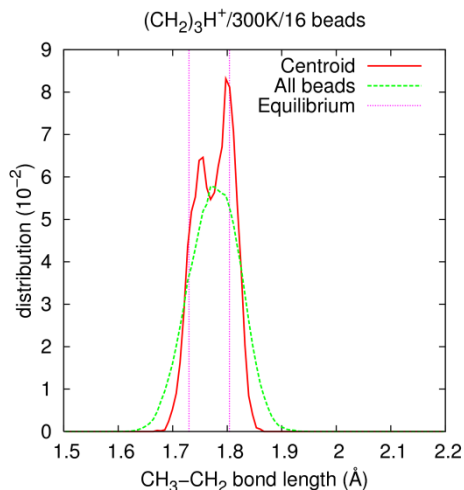


Fig.2. Distributions of $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ bond length in the cyclopropane molecule obtained by the path integral molecular dynamics

- [1] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, A. A. Fokin, and S. Fornarini, "The protonation of gaseous cyclopropane", *Chem. Eur. J.* 7, 2916 (2001).
- [2] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, "Temperature and isotope effects on water cluster ions with path integral molecular dynamics based on 4th order Trotter expansion", *J. Chem. Phys.* 129, 144310 (2008).