

プロトン化シクロプロパンにおけるメチル基回転の量子効果による抑制

(分子研¹,横浜市大・生命ナノ²)○河津 励^{1,2},立川 仁典²

A decrease of a methyl rotation in the protonated cyclopropane caused by the nuclear quantum effect

(IMS¹, Yokohama City Univ.²) ○Tsutomu Kawatsu^{1,2}, Masanori Tachikawa²

【序】シクロプロパンは正三角形の骨格を持った分子であるが、プロトンが吸着することによりその対称性が崩れ、エチレンにメチル基がついたような三角形の準安定構造へ移行する(Fig.1)。この分子に構造最適化及びメチル基回転に関する遷移状態計算を適用すると、このメチル基の回転がメチル基に結合する二つの炭素との距離の伸縮とカップルしていることがわかる。また、この遷移状態に対するポテンシャル障壁は 0.07kcal/mol とかなり低く、有限温度においては自由な回転運動が可能であるように見える(Fig.2 参照)。実際、通常の分子動力学シミュレーションを行うと、比較的低温でも頻繁な回転が見いだされる。しかしながら、原子核の量子効果を取り入れようと経路積分分子動力学法による構造解析を行ったところ、前述の分子動力学法の結果と比較して、この回転が抑制されていることが見いだされた。

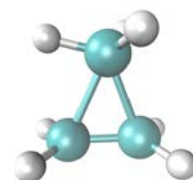


Fig.1. プロトン化シクロプロパンの準安定構造。

【計算】個々の経路積分シミュレーションではプロトン化シクロプロパンの準安定構造である、三角形構造を初期構造とし、対応する温度の初期速度をランダムに与えたうえで、時間間隔 1fs/step で 5,000 ステップの平衡化シミュレーションを行ったのち、45,000 ステップのサンプリングを行った。温度制御には能勢フーバー鎖を用いている。同様に通常の分子動力学シミュレーションで、10,000 ステップの平衡化ののち、90,000 ステップのサンプリングを行った。この三角形構造は準安定構造であるが、三角形の開いた安定構造への遷移障壁はきわめて大きいため[1]、今回行ったシミュレーションの範囲では遷移は起こらない。経路積分分子動力学法、および通常の分子動力学法の計算にはこれまでも

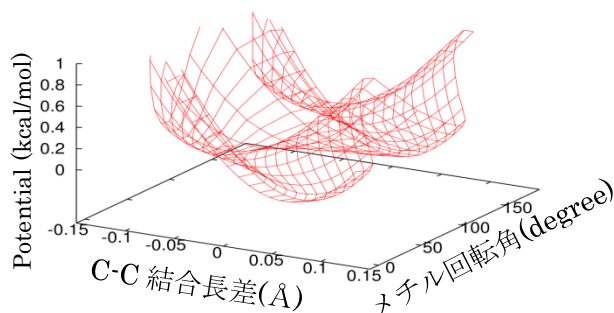


Fig.2. プロトン化シクロプロパンのメチル回転角と C-C 結合長差に関するポテンシャル形状。

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]。シミュレーションで用いる原子間ポテンシャルの計算には GAMESS を用いており、計算レベルは MP2/6-311G(2d,p)である。75K、150K、300K、600K の各温度における計算を行っており、経路積分分子動力学法による虚時間方向へのビーズ展開数はそれぞれ、64、32、16、16 個とした。これらの計算ではビーズ展開数と同じプロセス数を用いた MPI 並列計算を行いつつ、各プロセス毎に GAMESS の計算を 4 core のソケット並列で行った。また、本研究で得られた経路積分分子動力学法によるシミュレーション結果の特異性を考察するため、Gaussian09 を用いて、前述のシミュレーションと同レベルの計算手法による基準振動解析および非調和振動解析を行っている。

【結果と考察】

Fig. 3 に経路積分分子動力学法と通常の分子動力学法をそれぞれ用いて計算した 75K におけるプロトン化シクロプロパンの構造分布の様子を示す。横軸はメチル基の回転角を示しており、0 度と 180 度にそれぞれ鏡面対称となる安定構造がある。また、そこから 60 度強ずれた位置

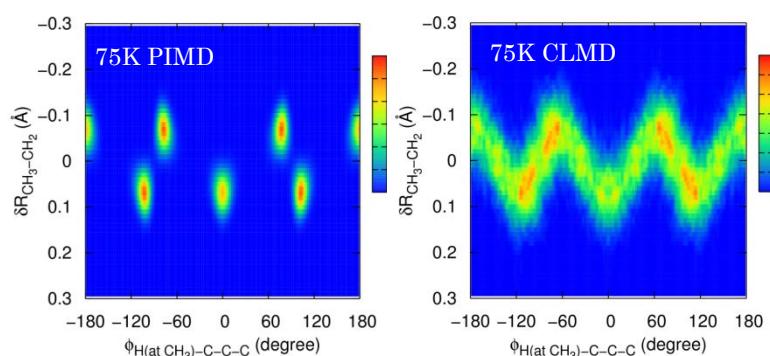


Fig.3. 経路積分分子動力学法(PIMD)と分子動力学法(CLMD)で求めたプロトン化シクロプロパンのメチル回転と C-C 結合差に関する構造分布。

に別の水素が 0 度もしくは 180 度となる安定構造が存在する。一方、縦軸はメチル基回転とカップルする二つの C-C 結合距離の差を表している。原子核の量子効果を考慮した場合、原子核の量子揺らぎの効果により、構造分布は広がることが多い。しかし、このケースでは、むしろ原子核量子効果を考慮した経路積分の結果において、それを無視した分子動力学の結果と比べて、メチル基回転は抑制されており、構造分布はかなり狭くなっている。このような振る舞いは、遷移状態が強い束縛状態を通ることに起因する量子的局在化[3]もしくは逆同位体効果[4]として知られる現象とよく似ており、平衡構造と遷移構造における振動解析を行ったところ、実際に遷移構造におけるゼロ点エネルギーの寄与が平衡構造のそれを上回っていることが確認できた。ただし、この寄与は平衡構造や平衡構造におけるポテンシャル曲率からではなく、分子構造の変形に基づく化学結合の変化などに起因する非調和項により得られていることから、プロトン化シクロプロパンの分子構造に深く関係していることが推察される。

- [1] B. Chiavarino, M.E. Crestoni, A.A. Fokin, and S. Fornarini, *Chem. Eur. J.* 7, 2916 (2001).
- [2] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 129, 144310 (2008).
- [3] H. Kitamura, S. Tsuneyuki, T. Ogitsu, T. Miyake, *Nature* 404, 259 (2000).
- [4] T. Miyake, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.* 363, 403 (1996).