

3P096

ab initio 経路積分法による二水素結合機構
およびその同位体効果の解析(横浜市大理¹・原研²・JST PRESTO³) 林 愛子¹・志賀 基之²・立川 仁典^{1,3}

【序】従来知られている水素結合は、電気陰性度の大きな二つの原子が水素原子を介して結びついた様式であるが、近年、CH-型や二水素を含めた新たなタイプの水素結合が注目を集めている[1]。その中でも二水素結合は、OHやNHなどの水素供与体とHM(M:遷移金属、ホウ素、1族、2族元素)の水素受容体との間で、 $O^{\delta-} \cdot H^{\delta+} \dots H^{\delta-} \cdot M^{\delta+}$ といった結合様式として見出された。水素受容体への結合距離($H^{\delta+} \dots H^{\delta-}$)はファンデルワールス半径の和よりも短くなる一方、水素供与体の結合距離($O^{\delta-} \cdot H^{\delta+}$)は単体よりも長くなるといった、従来型の水素結合と似た特徴を持つ。本研究では代表的な二水素結合系として、図1(a)に示すような $NH_4^+ \dots BeH_2$ を対象とした。この系は NH_4^+ が水素供与体、 BeH_2 が水素受容体として働き、相互作用エネルギーはMP2/aug-cc-pVTZレベルで-10.0 [kcal/mol]と報告されている[2]。一方、二水素結合系では水素原子核自身の量子効果は重要であると期待されるが、そのような効果を含んだ計算は未だ報告されていない。そこで本研究では、電子だけでなく、核も量子力学的に取り扱うことのできる*ab initio*経路積分分子動力学法[3]により、二水素結合系 $NH_4^+ \dots BeH_2$ の結合機構を解析する。それにより、核の量子効果が及ぼす骨格構造の変化、電子状態緩和、およびその同位体効果を考察する。

【方法】従来型の第一原理計算手法では、温度効果や核の量子効果を直接考慮したシミュレーションを実行することは不可能である。本報告で用いる*ab initio*経路積分分子動力学法[3]では、経験的ポテンシャル関数を一切用いずに、非経験的に電子状態を解きつつ、量子力学的な原子核の温度揺らぎを考慮することができる。そのため、例えば化学結合の組

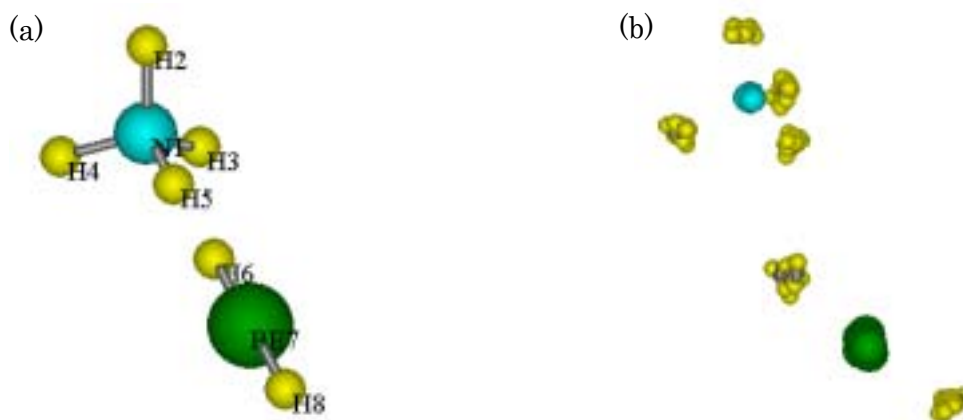


Figure 1. Schematic illustration of $NH_4^+ - BeH_2$ system by (a) conventional MO (optimized equilibrium geometry) and (b) *ab initio* PIMD (representative snapshot of configuration).

み替えを伴うプロセス等では、非経験的に電子状態を求めることで、反応経路近傍のポテンシャル曲面を高精度で系統的に改善していくことが可能となる。経路積分法では、図 1(b) に示すように、核の量子性を量子的 Boltzmann-Gibbs 統計に従って古典粒子の集まり(ビーズ)として表現する。計算には、 $\Delta t=0.1\text{fs}$ で 10000steps の熱平衡状態に達した後、40000steps 分の核配置をサンプリングした。温度は 300K に設定し、電子状態は MP2/6-311++G(d,p)レベルで評価した。

【結果】表 1 に、二水素結合に關与する N - H⁵, H⁵...H⁶, H⁶ - Be 間距離の期待値 ($\langle R \rangle$) とその分散 (ΔR) および平衡距離 (R_{eq}) を示す。比較のため、表 1 の括弧内に BeH₂ と NH₄⁺単体の各結合距離も示す。BeH₂, NH₄⁺単体に着目すると、共に期待値の方が平衡距離よりも長くなっているのがわかる。これはポテンシャルの非調和性に由来し、零点振動や温度効果により核間距離が長くなるためと考えられる。NH₄⁺に比べて BeH₂の方が伸縮振動数は小さいため、BeH₂の方が ΔR は大きくなり、より揺らいでいることがわかる。

次に NH₄⁺...BeH₂に着目する。表 1 を見ると、N - H⁵, H⁵...H⁶, および H⁶ - Be 間距離の期待値は全て平衡距離よりも長くなっているが、その中でも H⁵...H⁶の距離は特に長く、揺らぎも大きくなっていることがわかる。この詳細を解析するために、図 2 に(N)H...H⁶(Be)間距離の分布を示す。二水素結合に直接關与している H⁵...H⁶の分布を見ると、 $R=1.7$ 付近だけでなく $R=3.2$ 付近にもピークが観測された。一方、図 1(a)で直接二水素結合に關与しない H²...H⁶, H⁴...H⁶の分布においては、二水素結合距離に相当する $R=1.7$ 付近にピークが見出された。このことは、二水素結合に寄与する NH₄⁺の水素原子が入れ替わっていることを意味する。つまり、平衡構造では二水素結合に直接關与しない H²や H⁴も、原子核の量子効果や温度効果を考慮することで、二水素結合に寄与するようになったものと考えられる。

Table 1. Geometrical parameters of NH₄⁺...BeH₂. The values corresponding for monomers are included in parentheses.

	N-H ⁵	H ⁵ ...H ⁶	H ⁶ -Be
$\langle R \rangle /$	1.0524 (1.0439)	2.1919	1.3738 (1.3509)
$\Delta R /$	0.0705 (0.0698)	0.6493	0.0913 (0.0948)
$R_{\text{eq}} /$	1.0425 (1.0245)	1.5705	1.3511 (1.3291)

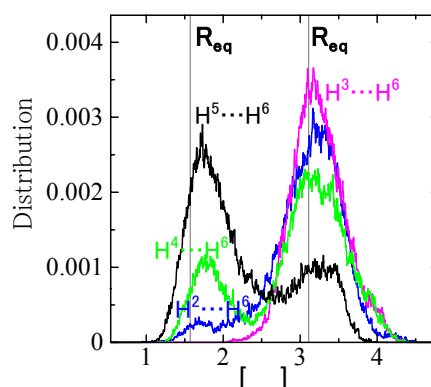


Figure 2. The distribution of R_{HH}

[1] K. N. Robertson, O. Knop, and T. S. Cameron, *Can. J. Chem.* **81**, 727 (2003). [2] S. J. Grabowski, T. L. Robinson, and J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **386**, 44 (2004). [3] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* in press (2004).