

Ab initio 経路積分法によるリチウム結合クラスター およびその同位体効果の解析

(横浜市大院理¹・原研²・JST PRESTO³) ○林 愛子¹・志賀 基之^{2,1}・立川 仁典^{1,3}

【序】近年、従来型の水素結合だけでなく、CH- π 型や二水素からなる新しいタイプの水素結合が見出されている。例えば LiH の関与する分子間結合は、 $C_2H_2 \cdots HLi$ といった二水素結合だけでなく[1]、 $\pi \cdots Li$ 結合も見出され、 $\pi \cdots Li$ 結合よりも $\pi \cdots H$ 結合の方が強くなることが知られている[2]。リチウムを含む二水素結合やリチウム結合は、リチウム電池など応用面においても注目を集めている。リチウム結合系では、質量が軽いことからリチウム原子核自身の量子効果が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。一方我々は、核の量子効果・温度効果を直接取り込むために、電子と核を量子力学的に取り扱う *ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法[3]を開発し、既に $N^{\delta}H^{\delta+} \cdots H^{\delta}Be^{\delta+}$ といった二水素結合を持つ $NH_4^+ \cdots BeH_2$ の量子効果を解析してきた[4]。そこで本研究では、 $C_2H_2 \cdots HLi$ クラスターに対して、*ab initio* PIMD 法を用い、核の量子効果が及ぼす構造の変化・電子状態緩和、およびその同位体効果を考察する。

【方法】 $C_2H_2 \cdots HLi$ における平衡構造および遷移状態の構造最適化を MP2/6-31++G**レベルで行った。さらに原子核の量子効果も考慮するために、*ab initio* 経路積分分子動力学(PIMD)法[3]を用いた。図1には(a) *ab initio* 分子軌道法による平衡構造、および(b) *ab initio* PIMD 法による代表的な核配置を示す。PIMD 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、 $\Delta t=0.1fs$ 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。また、ビーズの数を1とした古典シミュレーションも行った。温度は 300K に設定し、電子状態は MP2/6-31++G**レベルで評価した。

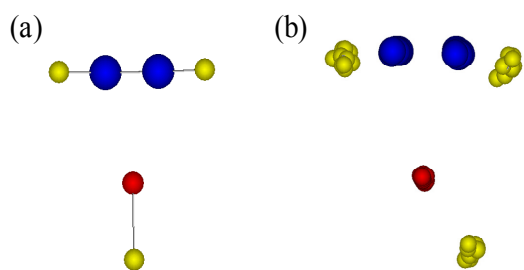


Figure 1: Schematic illustration of $C_2H_2 \cdots HLi$ by (a) conventional MO (optimized equilibrium geometry) and (b) *ab initio* PIMD (representative snapshot).

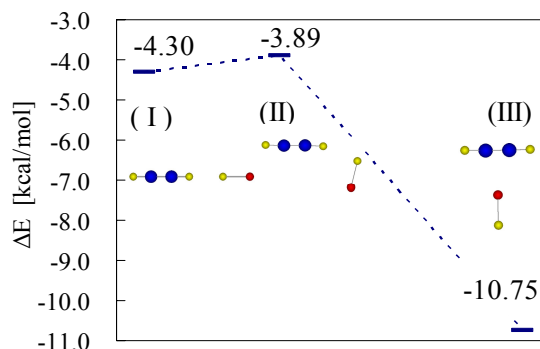


Figure 2: The relative energies (ΔE [kcal/mol]) for $C_2H_2 \cdots HLi$ with MP2/6-31++G**.

【結果】 $C_2H_2 \cdots HLi$ の様々な構造の結合エネルギーを図 2 に示す。(I)、(III)は平衡構造、(II)は遷移状態(TS)を表す。 $C_2H_2 \cdots HLi$ は二水素結合をもつ直線型の構造(I)よりも、 $\pi \cdots Li$ 結合をもつ T 字型の構造(III)の方が 6.5kcal/mol 程安定であることがわかる。また、図 1(b)に示すように PIMD 法による代表的な核配置は、平衡構造と比べて量子効果、温度効果のために $\pi \cdots Li-H$ の構造が曲がっていることがわかる。ここで π は、2つの炭素の座標の midpoint とする。さらに $Li-H$ の揺らぎの詳細をみるために、角度 $\theta_{\pi LiH}$ と二面角 $\varphi_{C\pi LiH}$ の 2次元分布を図 3 に示す。図 3(a)では二面角 $\varphi_{C\pi LiH}$ 方向に分布が広がっているが、(b)の重水素置換体の分布では $\varphi_{C\pi LiD} = 180^\circ$ 付近に局在化していることがわかる。これは、アセチレンと Li がつくる面に対して $Li-H$ の水素原子が面外に分布し、一方 $Li-D$ では同一平面内に多く分布することを示している。この分布の違いは、図 4 で示すような $\theta_{\pi LiH}$ と $\varphi_{C\pi LiH}$ の 2次元ポテンシャル面を用いて説明することができる。すなわち、重水素置換体は零点エネルギーが小さくなることから $\varphi_{C\pi LiH} = 90^\circ$ でのポテンシャル障壁を超えることができないためである。また、重水素置換体と同様に古典系でも $\varphi_{C\pi LiH}$ 方向のポテンシャル障壁を超えることができず、同一平面内で揺らぐことがわかる。これらの結果は原子核の量子効果を考慮することによって初めて見出すことができた。

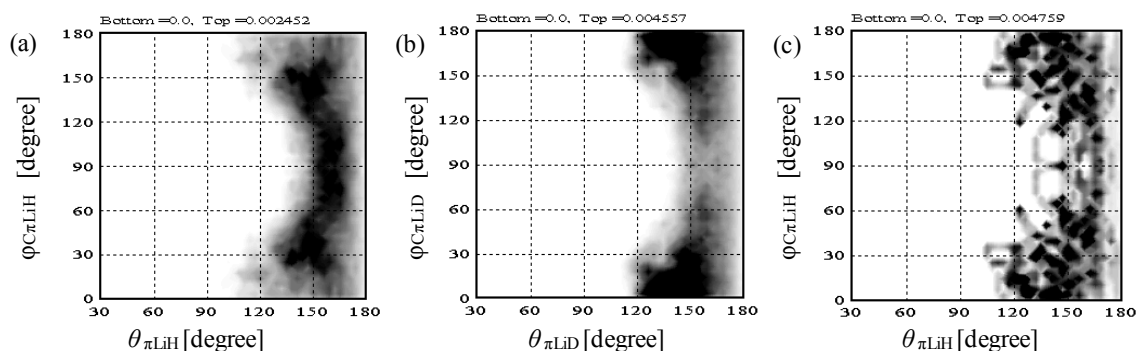


Figure 3: Two-dimensional distribution of $\theta_{\pi LiH}$ and $\varphi_{C\pi LiH}$: (a) $C_2H_2 \cdots HLi$ by PIMD, (b) $C_2D_2 \cdots DLi$ by PIMD, and (c) $C_2H_2 \cdots HLi$ by classical simulation.

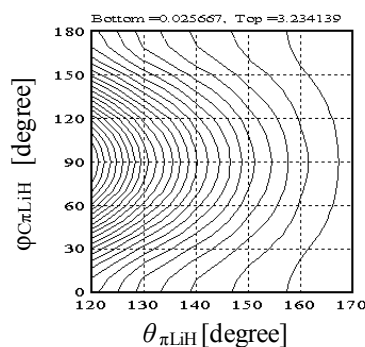


Figure 4: The potential energy surface of $\theta_{\pi LiH}$ and $\varphi_{C\pi LiH}$ for $C_2H_2 \cdots HLi$.

- [1] S. J. Grabowski, W. A. Sokalski, and J. Lezczynski, *J. Phys. Chem. A* **108**, 5823 (2004).
- [2] S. Salai Cheettu Ammal and P. Venuvanalingam, *J. Chem. Phys.* **109**, 9820 (1998).
- [3] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, *J. Chem. Phys.* **115**, 9149 (2001).
- M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11908 (2005).
- [4] A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 54 (2005).