

# Ab initio 経路積分法による二水素結合クラスター およびその同位体効果の解析

○林 愛子<sup>1</sup>・志賀 基之<sup>2,1</sup>・立川 仁典<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>横浜市大・<sup>2</sup>原研・<sup>3</sup>JST PRESTO

【序】近年、CH $\cdots$  $\pi$ 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。その中でも我々は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<sup>[1]</sup>。他にもCやLiを含んだC $_2$ H $_2\cdots$ HLiといった二水素結合系も報告されている<sup>[2]</sup>。Liはアルカリ金属の中で最も安定な有機金属化合物を与え、リチウム電池をはじめ産業的にも重要な役割を担う原子である。一方、LiHの関与する分子間結合は二水素結合だけでなく、 $\pi\cdots$ Li結合も見出されている<sup>[3]</sup>。実際、C $_2$ H $_2\cdots$ HLiにおいては図1 (I) のような二水素結合型よりも図1 (II) の $\pi\cdots$ Li型の方が安定であることがわかった。そこで本研究では、アルカリ金属に対するC $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K) の構造、電子状態の変化を解析する。さらに、*ab initio* 経路積分法を用いて、温度効果、量子効果および同位体効果の影響も解析する。

【方法】C $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K)における平衡構造および遷移状態の構造最適化をHF/6-311++G\*\*、B3LYP/6-311++G\*\*、MP2/6-311++G\*\*レベルで行った。さらに核の量子効果を考慮するために、*ab initio* 経路積分 (PIMD) 法<sup>[4]</sup>を用いた。PIMD法では、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、 $\Delta t=0.1$ 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\*\*レベルで評価した。

【結果】C $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K) の様々な構造の結合エネルギーを図2に示す。(I)、(II)は平衡構造、(III)は(I)と(II)の遷移状態(TS)を表す。ただしKの場合、(II)はTSであり、平衡構造である(IV)の構造も見出された。Li、Naの場合では(II)が最安定構造となり、Naの場合と比べてLiの場合の方がより安定となることがわかった。一方、Kの場合は(IV)が最安定構造である。これはKH分子の分極がLiH分子に比べて大きくなり、C $_2$ H $_2\cdots$ HKにおいてはH $\cdots$ Hの二水素結合と $\pi\cdots$ K結合といった2種類の分子間結合によって安定化したためと考えられる。

PIMD法による結果は当日発表する。

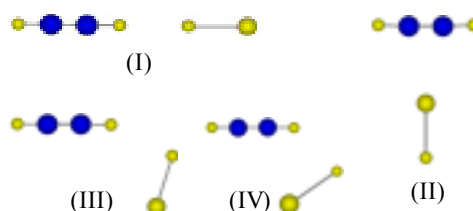


Figure 1. Schematic illustration of different possible geometries of C $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K) system (equilibrium and TS geometries).

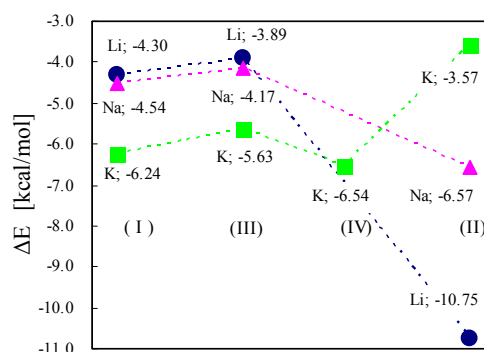


Figure 2. The relative energies of different possible geometries of C $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K) system [kcal/mol].

[1] A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **410**, 54 (2005).

[2] S. Salai Cheettu Ammal, P. Venuvanalingam, and Sourav Pal, *J. Chem. Phys.* **107**, 4329 (1997).

[3] S. Salai Cheettu Ammal and P. Venuvanalingam, *J. Chem. Phys.* **109**, 9820 (1998).

[4] M. Tachikawa and M. Shiga, *J. Chem. Phys.* **121**, 5985 (2004).