

# 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。

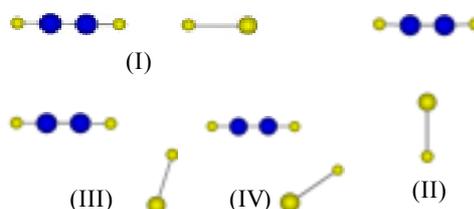


Figure 1. Schematic illustration of different possible geometries of C $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K) system (equilibrium and TS geometries).

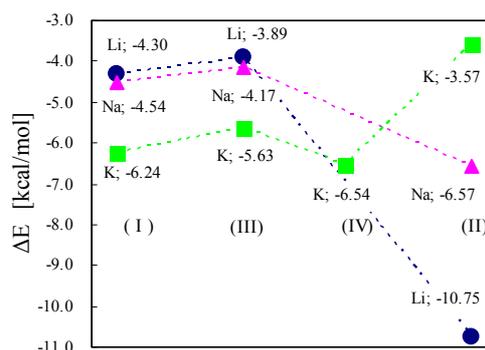


Figure 2. The relative energies of different possible geometries of C $_2$ H $_2\cdots$ HX (X=Li, Na, K) system [kcal/mol].

[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).