

ファンデルワールス 3 量体 Ar_2/NH_3 の構造に関する量子化学的研究Quantum Chemical Study on the Structure of Ar_2/NH_3 Van der Waals Trimer

関山 秀雄 *

Hideo SEKIYAMA *

Abstract: The study of intermolecular interactions is a useful step toward gaining a basic understanding of the dynamic behaviour of molecules in various environments. Especially, interactions of the ammonia (NH_3) molecule with other molecules provide valuable information on protein-protein interactions or protein-solvent interactions in biological systems. From this point of view, high-level *ab initio* calculations [MP2] using correlation consistent basis sets of Dunning [aug-cc-pVTZ] were carried out to study the structure and stability of Ar_2/NH_3 Van der Waals trimer and to clarify the nature of three-body interactions. The details of the potential energy surface and the effect of the basis set superposition error (BSSE) are discussed.

1 はじめに

分子がファンデルワールス力で結合したいわゆる分子クラスターは、分子間相互作用、化学反応機構、反応動力学の基礎的研究の観点から極めて重要で興味深い。現在では、超音速ジェット法による極低温(1-10K)の分子ビームにより、3分子以上のクラスターを容易に得ることができ、赤外吸収分光法、分子線電場共鳴法、マイクロ波分光法、分子線レーザー誘起蛍光法等の種々の分光学的手段により、クラスターの平衡構造や分子間ポテンシャルに関する研究¹⁾が急速に進んだ。しかし、分子クラスターは一般に分子間力が弱く、分子間ポテンシャルの異方性もさまざまであり、しばしば実験的方法による構造決定が困難であることが多い。そこで、理論計算、とりわけ非経験的量子化学計算²⁾が、これらの実験的手法に加えて不可欠な手段となっている。2003年の本紀要第11巻では、分子クラスターのような弱い結合をもつ系を対象とした量子化学計算の抱える問題点、特に計算のレベル、基底関数系の問題、基底関数重ね合わせ誤差について、いくつかの2量体(Ar_2 , Ar/CO , Ar/NH_3)を例に詳細に報告した³⁾。本研究では、それに引き続き更に希ガスとアンモニアの3量体 Ar_2/NH_3 について、分子間ポテンシャルや最安定構造の探索を行った。ファンデルワールス3量体に関する量子化学計算は、2量体に比べるとまだ極めて数が少ないため、問題点等の実態が必ずしも定かではない。また、アンモニア分子のつくるクラスターについては、生体内のタンパク質のアミノ基と周囲の溶媒分子との相互作用の観点からも極めて興味深い系といえる。

2 計算方法

非経験的分子軌道法(*ab-initio* MO法)を用いて、分子間ポテンシャルエネルギー曲面の計算を行った。非経験的分子軌道法²⁴⁾は、量子力学のSchrödinger方程式をある近似のもとで解き、分子の波動関数を求めるが、分子クラスターの場合、主として次

の3つが計算の信頼性を決めていることを以前、報告した。

- ① 計算方法
- ② 基底関数系の選択
- ③ 基底関数重ね合わせ誤差(Basis Set Superposition Error : BSSE)の程度

①はHartree-Fock法で十分であるのか、あるいは電子相関をどれだけ取り込む必要があるかということであるが、Hartree-Fock近似では分子間相互作用で重要な分散力があらわせないため、分子クラスターの計算にはPost Hartree-Fock法による電子相関の取り込みは必須である。②は分子軌道を表す原子軌道関数に用いる基底関数の問題である。これについては、以前の研究でTriple- ζ typeのもので高次の分極関数やdiffuse関数が必須であることを報告した。また、③は分子クラスターの計算について、常につきまとう問題である。今、3個の分子、分子A、分子B、分子Cが相互作用して3量体を作っているものとする。この3量体の全エネルギーを計算するとき、実際の分子計算では“完全な”基底関数を使うことができないため、分子A、分子Bおよび分子Cはそれぞれ、自分自身の基底関数だけでなく自分以外の2つの分子に属する基底関数がまざることによって安定化する。このため、クラスターの全エネルギーは必要以上に低く計算されてしまう。そこでこのBSSEに対する補正が必要となる。この補正方法として一般的によく用いられている方法としてBoysとBernardiらのcounterpoise法^{5,9)}がある。今、分子A、分子B、分子Cが相互作用して3量体を作るとき、その相互作用エネルギー(ΔE)は通常、以下のように計算される。

$$\Delta E = E_{ABC}(ABC) - E_A(A) - E_B(B) - E_C(C) \quad (1)$$

ここで、 E_{ABC} は3量体ABCの全エネルギー、 E_A , E_B , E_C はそれぞれ単量体である分子A、分子B、分子Cの全エネルギー

2007年2月27日受理

* 理工学部 物質生命科学科

ギーである。なお、 $E_{ABC}(ABC)$ の括弧内の記号は計算に用いた基底関数を示している。たとえば、 $E_A(A)$ は分子Aの基底関数を用いて計算した分子Aの全エネルギー、 $E_{ABC}(ABC)$ は分子A、分子B、分子Cすべての基底関数を用いて計算したクラスターABCの全エネルギーを表す。前述したように、(1)式の ΔE はBSSEを含んでいる。Counterpoise法による補正(CP補正)を行った相互作用エネルギー(ΔE^{CP})は、次式であらわされる。

$$\Delta E^{CP} = E_{ABC}(ABC) - E_A(ABC) - E_B(ABC) - E_C(ABC) \quad (2)$$

すなわち、分子A、B、C、および3量体のすべてを同じ基底関数で計算することによって、BSSEを補正するものである。たとえば、(2)式の $E_A(ABC)$ は分子Aのエネルギーを、A分子の位置においた基底関数、B分子の位置に置いた基底関数、さらにC分子の位置においた基底関数これらすべてを使って計算することを意味している。分子クラスターの計算にあたっては、このBSSEができるだけ最小限に抑えられる計算方法や基底関数を選択することが望ましい。

以上、上述の①、②、③を考慮し、計算にあたっては、以前行った二量体 Ar_2 、 Ar/NH_3 の平衡構造を比較的良好に再現する方法を選んだ。計算方法としては、電子相関を摂動として取り込むMøller-Plesset法^{7,8)}のうち2次のMP2法、基底関数としてはDunningらのTriple- ζ typeのaug-cc-pVTZ^{9,10,11)}を用いた。このMP2/aug-cc-pVTZでの計算方法では、ファンデルワールス錯体の代表例である Ar_2 について、計算値として平衡原子間距離は3.8 Å(実測値3.8 Å)¹²⁾、相互作用エネルギーは -3.8×10^{-4} au(実測値 -4.4×10^{-4} au)¹²⁾の値が得られており、実測値を比較的良好に再現する。

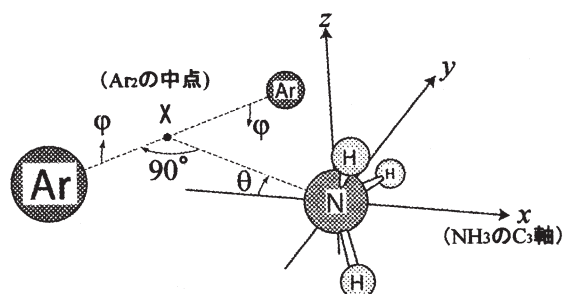


図1. 3量体 Ar_2/NH_3 の座標系。(モデル1, モデル2の場合)

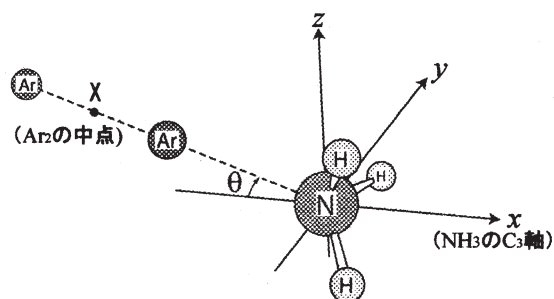


図2. 3量体 Ar_2/NH_3 の座標系。(モデル3の場合)

3量体 Ar_2/NH_3 の計算にあたっては、後述する3種類のモデル(モデル1, モデル2, モデル3)に応じて、図1と図2の座標系を用いた。

図1では、 NH_3 のN原子を原点、 C_3 軸をx軸に一致させ、水素原子の1つをxy平面上(第1象限)に置いた。ここで Ar_2 の中点Xは常にxy平面上にあるものとし、N-XとAr-Ar軸は常に直交しているものとする。また、N-Xをx軸の負の方向から測った角度を θ 、N-X軸のまわりのAr-Ar軸の回転角を φ で表した。 $\varphi=0^\circ$ では、2つのAr原子はともにxy平面上にあり、 $\varphi=90^\circ$ では、Ar-Ar軸はxy平面に垂直となる。

図2では、 NH_3 分子は図1と全く同じ様に置かれているが、2つのAr原子は常にxy平面上にあり、なおかつN-Ar-Arは常に直線になっているものとする。角度 θ で Ar_2 分子の向きを表す。計算にあたっては、3種類のモデル(モデル1, モデル2, モデル3)を考えた。モデル1, モデル2, モデル3の構造をそれぞれ、図3, 図4, 図5に示す。モデル1, モデル2はどちらも図1の座標系で考えたものである。モデル1とモデル2は図1でそれぞれ、 $\varphi=90^\circ$ と $\varphi=0^\circ$ の場合である。モデル3は図2のものに対応する。3つのモデルで角度 θ が変化するとき、 Ar_2 が NH_3 に対してどのように移動するか、図3~図5から把握できる。

それぞれのモデルに対して、まず、第一段階として、角度 θ を変化させてクラスターの全エネルギーおよび相互作用エネルギーを計算した。このとき、 NH_3 分子と Ar_2 分子との距離 $R(N-X)$ および Ar_2 分子の原子間距離 $R(Ar-Ar)$ はクラスターの全エネルギーが最も小さくなるようにその都度最適化した。相互作用エネルギー ΔE は、下記により算出した。

$$\Delta E = E(Ar_2/NH_3) - E(Ar) - E(Ar) - E(NH_3) \quad (3)$$

(3)式で、 $E(Ar_2/NH_3)$ のクラスターの全エネルギー、 $E(Ar)$ 、 $E(NH_3)$ はそれぞれAr、 NH_3 の全エネルギーである。求めた ΔE に対して、前述のCP補正を行った。

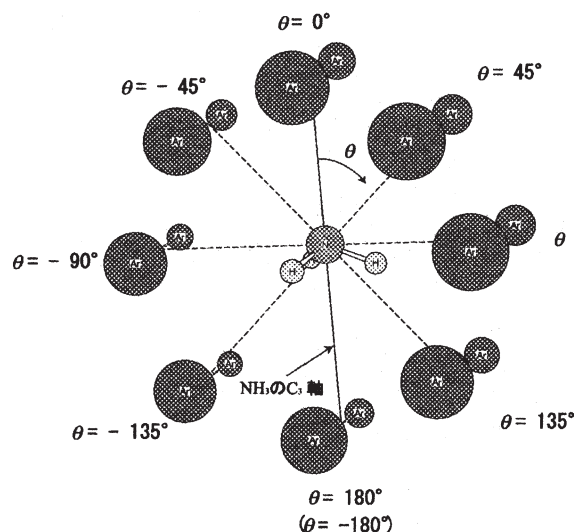


図3. モデル1.

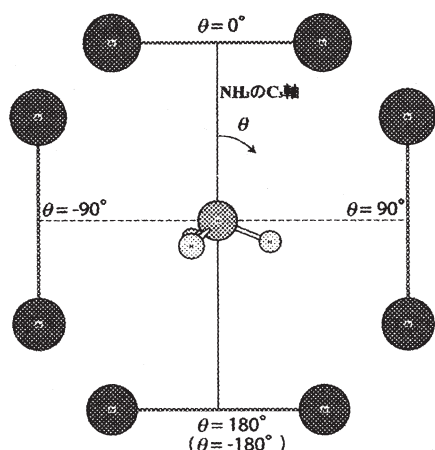


図4. モデル2.

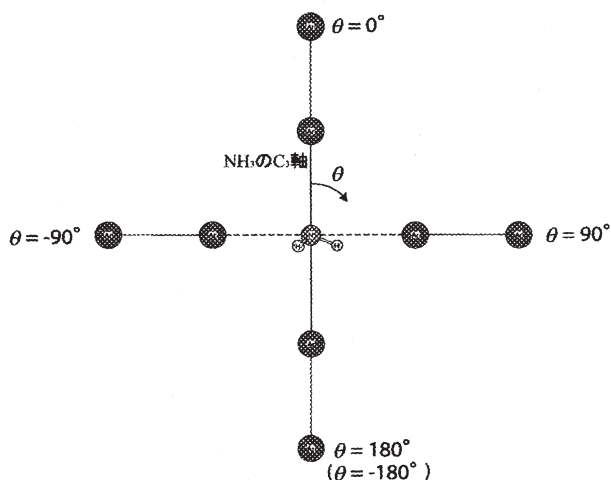


図5. モデル3.

計算の第2段階として、求めた相互作用エネルギーの結果から、最も安定である構造を取り出し、それをもとにさらに精密な構造最適化を行った。その結果得られた構造が、このクラスターの分子間ポテンシャル曲面の minimum の位置にあることを確認するために、非経験的計算により分子振動の解析を行い、振動数成分を調べた。

3 結果および考察

図6～図8にそれぞれ、モデル1～モデル3の相互作用エネルギーを示す。それぞれのグラフにはCP補正がある場合とない場合をのせてある。CP補正を施すと一般に相互作用エネルギーは、大きくなる（絶対値は小さくなる）。モデル1～モデル3の相互作用エネルギーの計算値に含まれているBSSEの値は、どのモデルの場合でも最大で約30%程度である、以前、報告した例で、同じ計算方法(MP2/aug-cc-pVTZ)で行った二量体Ar/NH₃の場合⁴⁾では、BSSEの値は最大で約50%程度であり、それにくらべると3量体の方が少なくなっている。また、補正前の曲線の形状は補正後とあまり変わってはおらず、このこと

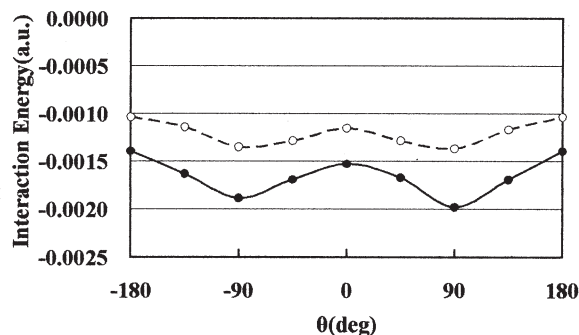


図6. モデル1の相互作用エネルギー。
(黒丸：CP補正なし，白丸：CP補正あり)。

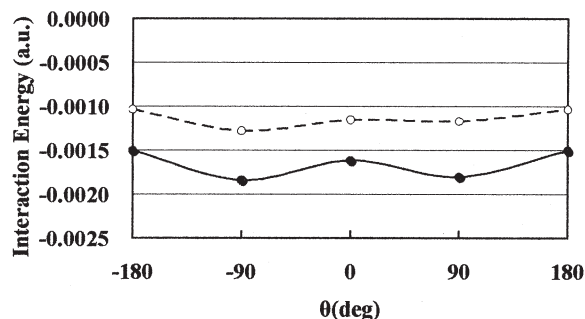


図7. モデル2の相互作用エネルギー。
(黒丸：CP補正なし，白丸：CP補正あり)。

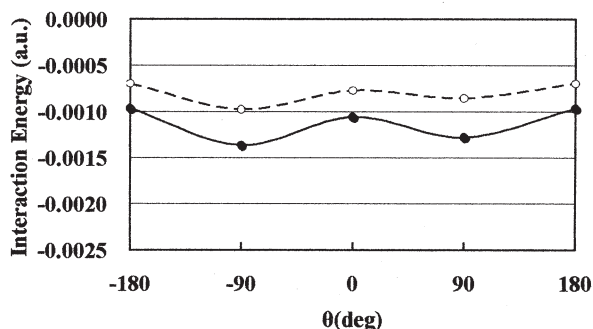


図8. モデル3の相互作用エネルギー。
(黒丸：CP補正なし，白丸：CP補正あり)。

は、二量体Ar/NH₃の場合と同様である。

図6～図8のモデル1～モデル3の相互作用エネルギーのグラフでは、どの場合も $\theta=90^\circ$ と -90° のところで極小値をとり $\theta=180^\circ$ (-180° と同じ)のところで極大値をとっている。すなわち、2つのAr原子がともにNH₃分子のC₃軸付近、すなわちNH₃分子に対してNの非共有電子対が伸びている方向やまた、それと逆方向にあるときは不安定になる傾向にあることがわかる。このことは、実験的に最安定構造が明らかになっている2量体Ar/NH₃の場合も同じ傾向になっている⁴⁾。

モデル1～モデル3のCP補正した相互作用エネルギーの曲線から、もっとも最安定と考えられるところとして、モデル1の $\theta=90^\circ$ (相互作用エネルギーは -0.001367 a.u.)と -90° (相互作用エネルギーは -0.001350 a.u.)のところを取り出すことに

する。 $\theta=90^\circ$ の構造 (以後モデル A とする) を図 9 と図 10 に、 $\theta=-90^\circ$ の構造 (以後モデル B とする) を図 11 と図 12 に示す。

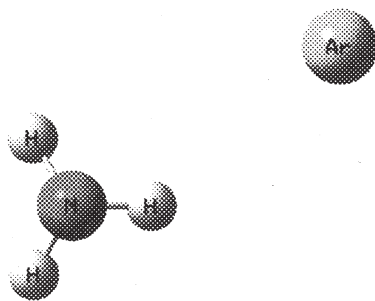


図 9. モデル A の構造 (1).



図 10. モデル A の構造 (2).

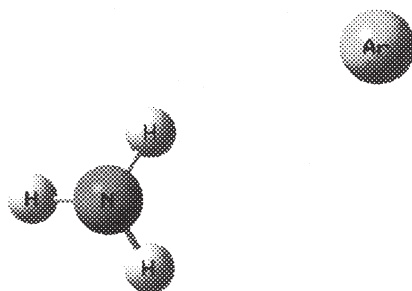


図 11. モデル B の構造 (1).

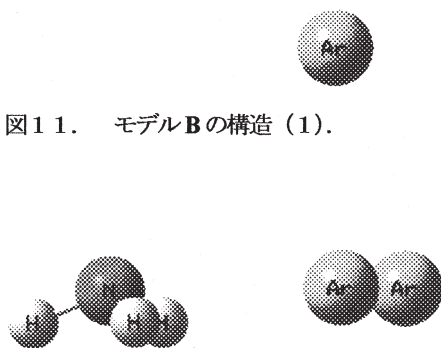


図 12. モデル B の構造 (2).

ここで、図 9 と図 11 は NH_3 分子の C_3 軸方向から見たもの、図 10 と図 12 は NH_3 の N 原子をとおり NH_3 分子の C_3 軸に直交する方向から見たものである。どちらのモデルの構造も 2 つの Ar 原子が NH_3 分子の C_3 軸からは離れ、 NH_3 分子の 3 つの H 原子が作る平面上付近に位置していることがわかる。また、モデル A、モデル B、どちらのモデルでも原子間距離は $R(\text{Ar}-\text{Ar})=$

3.8\AA 、2 つある $R(\text{N}-\text{Ar})$ は全く同じ 6.7\AA である。

これらのモデル A およびモデル B の構造が分子間ポテンシャル曲面の *minimum* の位置にあるかどうか判定するために、全エネルギーの核座標に対する 2 次微分を計算し、基準振動の振動数を求める計算を行った。その結果、モデル A については、全部で 12 個の振動モードのうち 2 個が虚数の振動数 ($52.624 i \text{ cm}^{-1}$, $21.5637 i \text{ cm}^{-1}$) (ここで、 i は虚数単位)、モデル B については、1 個が虚数の振動数 ($56.0326 i \text{ cm}^{-1}$) であった。これらに対応する基準振動の振動モードを図 13~図 15 に示す。

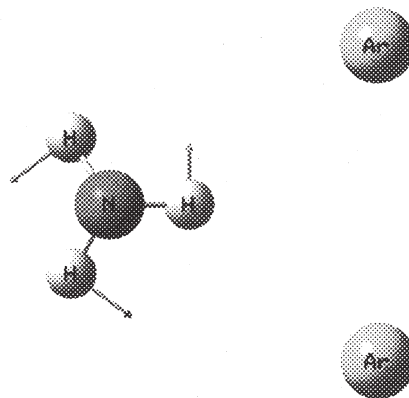


図 13. モデル A の $52.624 i \text{ cm}^{-1}$ の振動モード

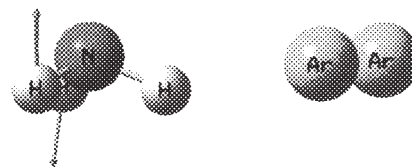


図 14. モデル A の $21.5637 i \text{ cm}^{-1}$ の振動モード

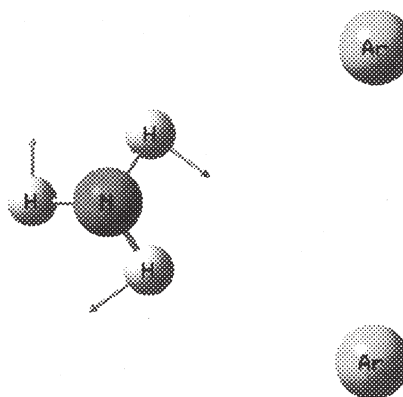


図 15. モデル B の $56.0326 i \text{ cm}^{-1}$ の振動モード

モデル A、モデル B ともに分子間振動の振動モードに虚数の振動数が出現することから、分子間ポテンシャルの *minimum* の位置にないことが判明した。そこで、モデル A、モデル B の構造をそれぞれ出発点とし、基準振動数計算を併用しながら、

エネルギー勾配法による構造最適化計算を行った。最適化の結果得られた構造は、モデルAとモデルBのどちらからも全く同じものが得られた。相互作用エネルギーは、 -0.001484au (CP補正済み)まで低下した。また、最適化された構造では、基準振動の振動数には、虚数のものは存在せず、ポテンシャル曲面の *minimum* の位置に到達したことが確かめられた。最適化された構造を図16と図17に示す。図16は、 NH_3 分子の C_3 軸方向から見たもの、図17は、 NH_3 のN原子をとおり NH_3 分子の C_3 軸に直交する方向から見たものである。また、各原子の座標を表1に示した。2つのAr原子はともに NH_3 分子の3つのH原子が作る平面上付近にほぼ位置しており、1つのAr原子は NH_3 分子のN-H結合軸の方向にあるが、もう一つのAr原子は、 NH_3 分子の2つのN-H結合軸の方向に対して、中間の方向に存在する。また、Ar-Ar軸は NH_3 分子の C_3 軸に対して約 75° 傾いている。原子間距離で $R(\text{Ar}-\text{Ar})=3.8\text{\AA}$ 、 $R(\text{N}-\text{Ar})$ はそれぞれ 3.5\AA および 3.8\AA であり、 $R(\text{Ar}-\text{Ar})$ については、同じ計算方法での2量体の Ar_2 の原子間距離 $R(\text{Ar}-\text{Ar})=3.8\text{\AA}$ (実験値: 3.8\AA)¹²⁾と比べるとまったく等しくなっている。このことは、3量体でもAr原子間の相互作用が2量体の Ar_2 のとときと変わらないことを示している。また、 $R(\text{N}-\text{Ar})=3.5\text{\AA}$ の距離にあるAr原子の NH_3 に対する位置(図16で2つのAr原子のうち左側のもの、図17では、2つのAr原子のうち右側のもの)は、二量体 ArNH_3 の場合のAr原子の位置とほとんど同じである⁹⁾。現在、 Ar_2/NH_3 については、実験結果が存在しないため、実験との直接の比較ができないが、関連する3量体である Ne_2/NH_3 については、マイクロ波分光による実験結果が存在する¹³⁾。そこで、比較のために今回得られた Ar_2/NH_3 の構造でAr原子をそれぞれHe、Neに置き換えた He_2/NH_3 、 Ne_2/NH_3 で全く同じ計算方法(MP2/aug-cc-pVTZ)でエネルギー勾配法による構造最適化を試みた。その結果の構造を図18~図21に示す。また、各原子の座標を表2、表3に示した。 Ne_2/NH_3 の最安定構造は、 Ar_2/NH_3 のものと同様、 $\text{Ne}-\text{Ne}$ 軸は NH_3 分子の C_3 軸に対して約 70° 傾いている。構造パラメータでは $R(\text{Ne}-\text{Ne})=3.2\text{\AA}$ 、 $R(\text{N}-\text{Ne})$ はそれぞれ 3.3\AA 、 3.6\AA となっており、このうち $\text{Ne}-\text{Ne}$ 間距離については、同じ計算方法での2量体 Ne_2 の原子間距離 3.2\AA (実験値: 3.3\AA)¹⁴⁾とほぼ同じになっており、 Ar_2/NH_3 の時と同様、 $\text{Ne}-\text{Ne}$ 間の相互作用がかなり大きいことを示している。また、 Ne_2/NH_3 についてのマイクロ波分光の実験¹³⁾では、最安定構造については、 $\text{Ne}-\text{Ne}$ 軸は NH_3 分子の C_3 軸に対して直角またはそれに近い構造としており、 $R(\text{Ne}-\text{Ne})=3.3\text{\AA}$ 、またN原子から $\text{Ne}-\text{Ne}$ の中点までの距離を 3.6\AA 程度と見積もっており、本計算結果と大方の点で一致している。一方、 He_2/NH_3 の計算結果では、 $R(\text{He}-\text{He})=5.8\text{\AA}$ 、 $R(\text{N}-\text{He})=3.3\text{\AA}$ であり、同じ計算方法での2量体 He_2 の原子間距離 $R(\text{He}-\text{He})=3.3\text{\AA}$ と比べると $\text{He}-\text{He}$ 間はかなり長くなっており、 $\text{He}-\text{He}$ 間の相互作用はあまりないことがわかる。また、2つのHeはともに NH_3 分子の2つのN-H結合軸の中間の方向に存在し、 $\text{He}-\text{He}$ 軸は NH_3 分子の C_3 軸と完全に直交している。

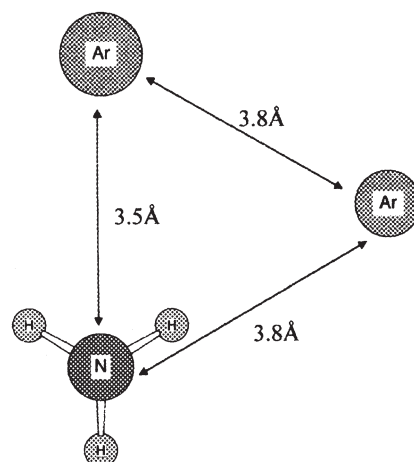


図16. 構造最適化計算によって得られた Ar_2/NH_3 の構造(1)。

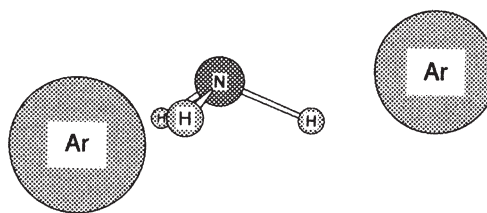


図17. 構造最適化計算によって得られた Ar_2/NH_3 の構造(2)。

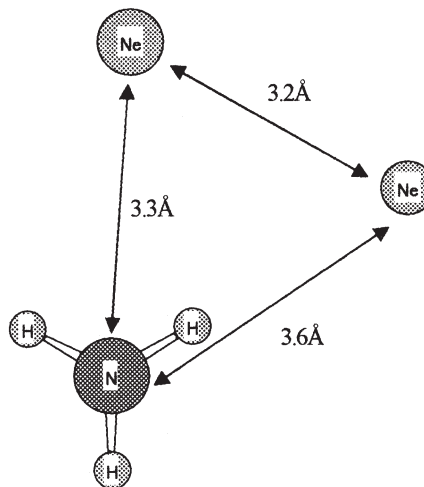


図18. 構造最適化計算によって得られた Ne_2/NH_3 の構造(1)。

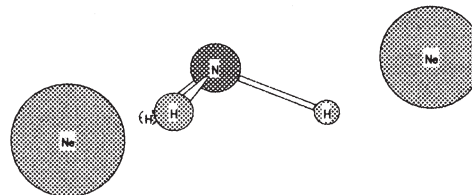


図19. 構造最適化計算によって得られた Ne_2/NH_3 の構造(2)。

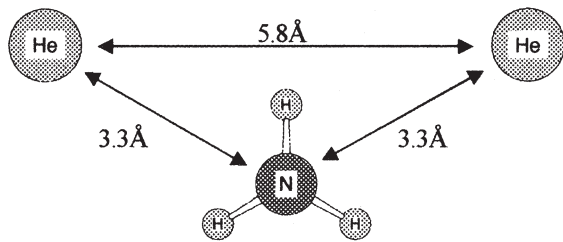


図20. 構造最適化計算によって得られた He_2/NH_3 の構造 (1).

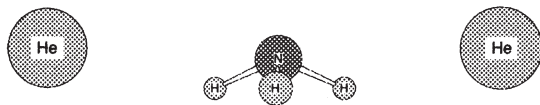


図21. 構造最適化計算によって得られた He_2/NH_3 の構造 (2).

表1. Ar_2/NH_3 の原子座標 (座標の単位: Å)

原子	x 座標	y 座標	z 座標
N	-0.5283	2.4234	-0.1123
H	-0.1310	3.3028	0.1936
H	0.1390	1.7010	0.1273
H	-1.3503	2.2604	0.4556
Ar	-1.7294	-0.9048	-0.0028
Ar	2.0095	-0.4411	0.0033

表2. Ne_2/NH_3 の原子座標 (座標の単位は: Å)

原子	x 座標	y 座標	z 座標
N	1.9598	-0.5461	-0.1134
H	2.5340	-1.3097	0.2207
H	1.0015	-0.7795	0.1123
H	2.2009	0.2655	0.4412
Ne	-0.4149	1.7612	-0.0051
Ne	-1.5306	-1.1965	0.0071

表3. He_2/NH_3 の原子座標 (座標の単位は: Å)

原子	x 座標	y 座標	z 座標
N	0.0000	-0.4600	-0.1026
H	0.8132	-0.9740	0.2048
H	0.0001	0.4222	0.3890
H	-0.8133	-0.9739	0.2048
He	2.8544	1.1864	-0.0201
He	-2.8544	1.1864	-0.0201

4 まとめ

ファンデルワールス3量体 Ar_2/NH_3 の最安定構造を求め

るため、分子間ポテンシャルの量子化学計算を行った。2量体 Ar/NH_3 で有効であった $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$ の計算方法では、3量体 Ar_2/NH_3 の相互作用エネルギーは、BSSE が最大でも約30%程度であり、2量体 Ar/NH_3 の計算に比べて特に増加する傾向等はなくむしろ小さかった。また、CP補正によって相互作用エネルギーのプロファイルが全く変わる等の問題も起きず、CP補正における問題は特に見出せなかった。

また、分子振動の計算と併用することにより、安定構造を詳細に見出すことができたが、実験との比較のため関連する3量体 (Ne_2/NH_3 , He_2/NH_3) の安定構造を求めた。その結果、3量体の構造は希ガス原子同士の相互作用によって依存することが判明した。 Ar_2/NH_3 , Ne_2/NH_3 では、希ガス原子同志の相互作用は、2量体 Ar_2 , Ne_2 の場合と全く同様であったのに対し、 He_2/NH_3 では、He原子間同志の相互作用は、 He_2 に比べるとかなり小さいことが判明した。また、 Ne_2/NH_3 に関しては、マイクロ波分光法から示唆されている安定構造を大方、再現していた。したがって、これらの3量体に関しては、 $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$ の計算がほぼ有効に働いているものと考えられる。

今後の課題としては、4量体、5量体のような多量体においてBSSEの効果がどのようになるか、系統的な研究が必要である。また、このBSSEをできるだけ少なくする方法の一つとして、分子間の中間に基底関数をおく、いわゆる *midbond function* の使用があげられる。しかし究極には、BSSE free となる基底関数の開発が必要である。また、MP法は電子相関を取り込む方法として、一般によく使われているが、摂動の次数が上がると計算の規模が桁はずれに増大し、大きい系によってはあまり実用的でなくなる。これに対して、密度汎関数法 (DFT法) は現在、非経験的計算においては、電子相関を取り込む簡便な方法として化学反応機構や吸着の問題等比較的大きい系にも適用されているが、分子間相互作用の中の分散力が現在、まだ必ずしも正確に記述できない欠点がある。使われる汎関数の改良が望まれ、この点がクリアできれば、かなり大きい系についての分子間ポテンシャルの計算が可能となる。

5 参考文献

- 1) 梶本興亜 編, “クラスターの化学”, 培風館.
- 2) A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Macmillan Publishing Co., Inc. 1982).
- 3) W. J. Hehre, Leo Radom, P. v. R. Schleyer and J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- 4) 関山秀雄, 平山弘和, 原川勇, 松本奈穂, “分子間ポテンシャル曲面に及ぼす基底関数重ね合わせ誤差の影響について”, 静岡理工科大学紀要, 第11巻 (2003) pp.243-255.
- 5) H. B. Jansen and P. Ross, *Chem. Phys. Lett.*, **3** (1969) 140.
- 6) S. B. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19** (1970) 553.
- 7) C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (1932) 618.

- 8) J. S. Brinkley, J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.*, **9** (1975) 229.
- 9) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1007.
- 10) R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. and R. J. Harisson, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6796.
- 11) D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1358.
- 12) P. R. Herman, P. E. Larocque, B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 2559.
- 13) J. van Wijngaarden, Wolfgang Jäger, *Chem. Phys.*, **283** (2002) 29.
- 14) R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 4518.