

1. 序論

我々の研究室では、非経験的計算により弱い分子間相互作用に関する研究をおこなっている。分子間相互作用の実体を明らかにすることは、分子の動的な挙動を理解する点でもきわめて重要である。特にアンモニア分子のつくるクラスター [1,2,3] 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く重要である。昨年までの討論会 [4,5] では、3 分子クラスターである He_2/NH_3 および Ar_2/NH_3 に関する研究結果を報告してきた。今回は Ne_2/NH_3 の結果を加えて総括する。また、本討論会 JP11 では関連する 3 分子クラスターとして $Ar/(NH_3)_2$ の計算結果を報告する。

2. 計算方法

計算は *ab-initio* 法でプログラム Gaussian98 および Gaussian03 で行った。計算方法は MP2 で基底関数は Dunning らの aug-cc-pVTZ を用いた。3 分子クラスター Ne_2/NH_3 の計算では、 Ne_2 分子と NH_3 分子との二分子クラスターと考え、下記の図 1 の座標系を用いた。これは、以前報告した He_2/NH_3 および Ar_2/NH_3 のものと同じである。

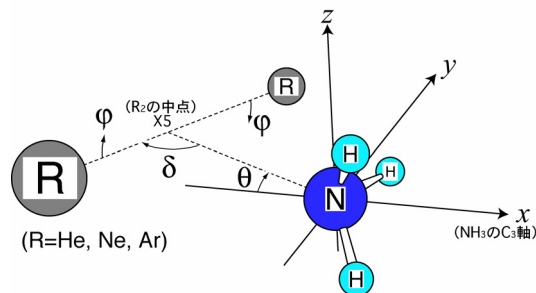


図 1 3 分子クラスター R_2/NH_3 (R=He, Ne, Ar) の座標系

図 1 で NH_3 の N 原子を原点に、 NH_3 の C_3 軸を x 軸にとり、水素原子の 1 つを xy 平面上に置いた。さらに NH_3 分子に対しての R_2 分子の配向は、角度 θ, δ, φ で定めた。ここで、第一段階として、N(窒素原子)-X5(R_2 の中点)は常に xy 平面上にあるようにした。種々の角度 θ, δ, φ について、 NH_3 分子と R_2 分子との距離 $R(N-X5)$ および R_2 分子の原子

間距離 $R(R-R)$ を変化させてクラスターの全エネルギーを計算した。このとき、 NH_3 分子の構造は孤立分子のものに固定した。また、相互作用エネルギー ΔE は、下記により算出した。

$$\Delta E = E(R_2/NH_3) - E(R) - E(R) - E(NH_3)$$

ここで、 $E(R_2/NH_3)$ のクラスターの全エネルギー、 $E(R)$ 、 $E(NH_3)$ はそれぞれ R 、 NH_3 の全エネルギーである。ここで、基底関数重ね合わせ誤差(BSSE: Basis Set Superposition Error)補正は Boys らによる counterpoise 法[6,7]を用いた。

さらに、構造最適化を完全にするために、第二段階として N(窒素原子)-X5(R_2 の中点)を常に xy 平面上におくという制限をはずし、最安定構造を探した。最後に MP2/aug-cc-pVTZ での振動数計算により、振動数に虚数成分がないことを確かめた。

3. 計算結果

Ne_2/NH_3 の第一段階の計算では、相互作用エネルギーは $\theta=90^\circ, \delta=90^\circ, \varphi=90^\circ$ で最小となった。これは、既に報告した He_2/NH_3 および Ar_2/NH_3 の場合 [4,5] と同じ結果である。さらに、第二段階として N(窒素原子)-X5(R_2 の中点)を常に xy 平面上におくという制限をはずし、最安定構造を見出した。図 2~図 7 はそれぞれ $He_2/NH_3, Ne_2/NH_3, Ar_2/NH_3$ の最安定構造の立面図と側面図を示したものである。このうち $He_2/NH_3, Ar_2/NH_3$ については、昨年、報告したものである[4]。

今回得られた Ne_2/NH_3 の最安定構造 (図 4, 図 5) は、昨年報告した Ar_2/NH_3 のもの (図 6, 図 7) とよく類似している。2 つの Ne 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 Ne 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 Ne 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、Ne-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 $R(Ne-Ne) = 3.2 \text{ \AA}$, $R(N-Ne1) = 3.3 \text{ \AA}$, $R(N-Ne2) = 3.6 \text{ \AA}$ となっており、このうち Ne-Ne 間距離については、2 分子クラスター Ne_2 の原子間距離 3.2 \AA と全く同じになっており、 Ar_2/NH_3 の時と同様、希ガス原子間の相互作用がかなり大きいことを示している。これに対して、 He_2/NH_3 (図 2, 図 3) では、 $R(He-He) = 5.8 \text{ \AA}$, $R(N-He) = 3.3 \text{ \AA}$ で

*sekiyama@ms.sist.ac.jp

あり， 2 分子クラスター He_2 の原子間距離 $R(\text{He-He})=3.3 \text{ \AA}$ 比べると He-He 間はかなり長くなっており， He-He 間の相互作用があまり大きくないことがわかる。また， 2 つの He はともに NH_3 分子の N-H 結合軸の方向に存在し， He-He 軸は NH_3 分子の C_3 軸と完全に直交している。

現在， CCSD ， CCSD(T) の計算を実行中であり， さらに相互作用エネルギーの分割も行う予定である。

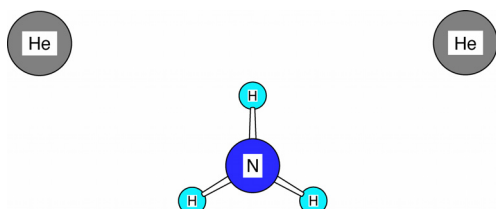


図 2 He_2/NH_3 の最安定構造 (Top View)

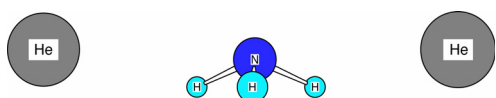


図 3 He_2/NH_3 の最安定構造 (Side View)



図 4 Ne_2/NH_3 の最安定構造 (Top View)

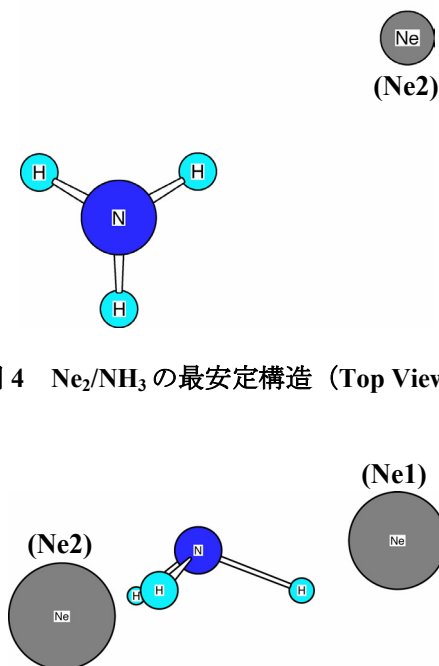


図 5 Ne_2/NH_3 の最安定構造 (Side View)

(Ar1)



(Ar2)

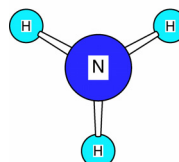


図 6 Ar_2/NH_3 の最安定構造 (Top View)

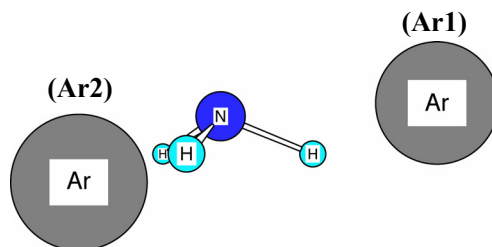


図 7 Ar_2/NH_3 の最安定構造 (Side View)

4. 文献

- [1] J. van Wijngaarden, W. Jäger, J. Comput. Chem. **23** 199 (2002).
- [2] I Jen Chen, Daxu Yin, Alexander D. Mackerell, JR., J. Comput. Chem. **23** 199 (2002).
- [3] M. P. Hodges and R. J. Wheatley, J. Chem. Phys. **114** 8836 (2001).
- [4] 高橋裕輔, 加藤真之介, 関山秀雄, 第 25 回情報化学討論会講演要旨集(2002 年 11 月, 豊橋) pp.83-84.
- [5] 関山秀雄, 平山弘和, 高橋裕輔, 加藤真之介, 第 26 回情報化学討論会講演要旨集(2003 年 11 月, 東京) pp.61-62.
- [6] S. B. Boys and F. Bernardi, J. Mol. Phys. **19** 553 (1970).
- [7] 関山秀雄, 平山弘和, 原川勇, 松本奈穂, 静岡理工科大学紀要 第 11 巻 (2003) pp.243-255.