

## MC\_MO 法に基づいた分子動力学計算

石元孝佳<sup>1,2</sup>、立川仁典<sup>3</sup>、稲富雄一<sup>4</sup>、梅田宏明<sup>1,2</sup>、渡邊寿雄<sup>1,2</sup>、長嶋雲兵<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所計算科学研究部門(〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1)

<sup>2</sup>科学技術振興機構(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

<sup>3</sup>横浜市立大学大学院総合理学研究科(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

<sup>4</sup>九州大学情報基盤センター(〒814-0001 福岡県福岡市早良区百道浜 3-8-33)

【序論】水素結合系やプロトン(水素)移動反応など、多くの実験結果から原子核の量子力学的取り扱いの重要性が指摘されている。中でも水素(H)と重水素(D)の違いが引き起こす同位体効果は、水素結合長(Ubbelohde 効果)や水素結合系誘電体の構造相転移温度など多くの分野で知られている。さらに近年では、同位体効果の動的過程に関する詳細な解析が盛んに研究されている。

一方で我々は、核の量子効果を直接評価することのできる計算科学的な手法として、一粒子波動関数の概念を電子だけでなく、質量の軽いプロトンやデュートロンなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC\_MO)法を提案している[1]。すでにこの MC\_MO 法はプロトン・デュートロンの違いが引き起こす幾何学的同位体効果(GIE)[2]や速度論的同位体効果(KIE)[3]の解析に有効であることが示されている。しかしながら、同位体効果の動的過程に関するより詳細な解析のためには、ダイナミクスを取り扱った分子科学的シミュレーションが必要である。そこで本研究では、MC\_MO 法に基づいた分子動力学的な計算手法、MC\_MO-MD 法の開発を試みた。

【方法】MC\_MO-MD 計算では MD の計算手法の一つである高次元アルゴリズム(HA)[4]を用いた。この HA は最適化問題を解決する手法の一つであり、局所安定点にトラップされにくい、などの特長を持つ。MC\_MO 法で用いられるプロトン・デュートロンの基底関数としては、我々がすでに決定した軌道指数( $\alpha$ )を用いた[5]。

【結果】Figure 1 には、MD計算(HF/6-31G(d,p))で得られたH<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>分子における結合距離の差のトラジェクトリーを示す。通常の*ab initio* MO-MD計算とは異なり、MC\_MO-MDでは、振幅の中心が0からずれ、非調和性による結合長の違いを再現している。MC\_MO-MD法および計算結果の詳細については当日報告する。

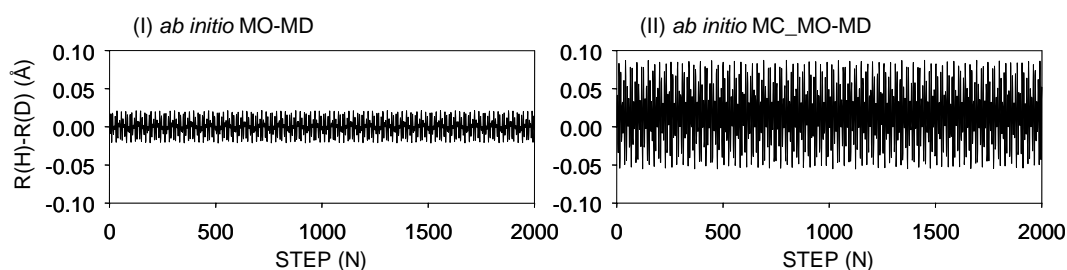


Figure 1. Difference of bond length between H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> molecules. The results obtained by *ab initio* MO-MD and *ab initio* MC\_MO-MD are shown in (I) and (II), respectively.

## 【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).
- [2] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Phys. Chem. A* **110**, 7279 (2006).
- [3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *Chem. Phys.* **314**, 231 (2005).
- [4] K. Ohtawara and H. Teramae, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 84 (2004).
- [5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.* *in press*.