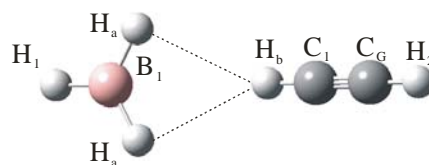


NOMO 法の高精度化と応用

○中井浩巳、星野稔、宮本開任、袖山慶太郎、桐生大義、西澤宏晃
早稲田大学理工学術院（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）

【緒言】近年、量子化学計算が普及した要因の一つに構造最適化が挙げられる。この構造最適化は、現在では計算機の発達などにより巨大な分子においても適用が可能となってきた。BO 近似に基づく MO 法での構造最適化では平衡位置 R_e における構造が得られる。一方、X 線や中性子線、電子線などの実験により決定された現実の構造は平均位置

Fig. 1. $BH_3 \cdots C_2H_2$

R_0 を用いて表される。ゼロ点振動の非調和性によってこの R_0 と R_e には差異が生じるため、MO 法を用いて直接 R_0 の議論を行うことはできない。MO 法を用いてこの平均位置 R_0 を議論するためには、全自由度の Potential energy surface (PES) を作成し、その上で原子核の Schrödinger 方程式を解き、原子核の波動関数を求める。さらに得られた原子核の波動関数から R_0 を求めるといった手続きが必要となる。特に PES の作成は、原子数の増加とともに急激に計算コストが増加するため、現実的には多原子分子に対する計算は不可能である。一方、当研究室ではこれまで BO 近似に基づかずに電子と原子核の波動関数を同時に求める *ab initio* NOMO 法の開発を行ってきた。この NOMO 法は直接原子核の波動関数を求めることが可能なため、その各原子の位置に対して平均を取ることで R_0 を直接求めることができる。これにより実験値とのダイレクトな比較が可能となった。本研究では、まず、 H_2 分子とその同位体に対して実験値の R_0 と NOMO 法、並進運動を分離した Translation-free (TF)-NOMO 法^[1]、並進・回転運動を分離した Translation- and rotation-free (TRF)-NOMO 法^[2,3] で得られた R_0 の比較を行い、その計算精度の妥当性について議論する。次に TRF-NOMO 法を用いて図 1 に示すような二水素結合系^[4,5]における同位体置換による核間距離の変化を検討する。

【計算結果】表 1 では、水素分子とその同位体の全エネルギーと平均核間距離の各取り扱いにおける計算値と実験値の比較を示す。TRC は並進・回転が混入した従来の NOMO/HF 法、TF は並進運動のみ分離した方法、TRF は並進回転を分離した方法、そして、MO+ZPE は MO/HF 法で得られた全エネルギーにゼロ点振動のエネルギーを加えたものである。丸括弧は全エネルギーの MO+ZPE からの差を、また鉤括弧は実験値からの平均核間距離の誤差を表している。並進・回転運動を分離することで全エネルギーが MO+ZPE に近づくことが分かる。それに伴い、核間距離も TRC, TF, TRF という順で精度が向上し、TRF の誤差は 0.01 \AA 以下となった。これは同位体置換による平均核間距離の変化を議論できる精度である。次に TRF-NOMO 法をいくつかの二水素結合系へ応用した。表 2 には、 $BH_3 \cdots C_2H_2$ の同位体置換による平均核間距離の変化を示す。置換を行った原子は H_a, H_b である。 $H_1-B_1, C_1-C_2, C_2-H_2$ 距離に関しては核間距離の変化がほとんど見られないことが分かる。これは同位体置換の影響がこれらの結合にほとんど及んでいないことを意味している。また、 B_1-H_a, H_b-C_1 に関しては、同位体置換による収縮が見られる。この現象は、非調和性によって理解される。一方、 H_a-H_b 距離は、重水素化することで逆に伸張するという興味深い結果が得られた。これは、B-H 及び C-H 結合の同位体収縮が 2 次的に作用した結果である。このような現象は、従来の分子軌道法では取り扱いが困難で、NOMO を用いることによって初めて明らかとなった。

Table 1. Total energies and average bond distances of H_2, D_2 , and T_2

	Energy [hartree]			Bond distances [Å]		
	H_2	D_2	T_2	H_2	D_2	T_2
TRC	-1.0651 (0.0579)	-1.0736 (0.0524)	-1.0839 (0.0434)	0.7722 [0.0212]	0.7642 [0.0159]	0.7588 [0.0119]
TF	-1.0770 (0.0460)	-1.0838 (0.0422)	-1.0862 (0.0410)	0.7624 [0.0114]	0.7585 [0.0102]	0.7570 [0.0101]
TRF	-1.1047 (0.0182)	-1.1083 (0.0176)	-1.1095 (0.0177)	0.7535 [0.0025]	0.7502 [0.0019]	0.7498 [0.0029]
MO+ZPE	-1.1230	-1.1260	-1.1272	-	-	-
Exptl.	-	-	-	0.7510	0.7483	0.7469

NO:5s5p5d MO:cc-pVTZ

Table 2. Isotope effect on average bond distances of $BH_3 \cdots C_2H_2$ [Å]

	Hydrogen		Deuterium		Tritium	
R(H_1-B_1)	1.2145		1.2146 (0.0000)		1.2148 (0.0003)	
R(B_1-H_a)	1.2141		1.2073 (-0.0068)		1.2044 (-0.0097)	
R(H_b-H_b)	2.9912		2.9963 (0.0051)		2.9975 (0.0064)	
R(H_b-C_1)	1.0798		1.0738 (-0.0060)		1.0713 (-0.0086)	
R(C_1-C_2)	1.1856		1.1854 (-0.0002)		1.1853 (-0.0003)	
R(C_2-H_2)	1.0781		1.0781 (0.0000)		1.0781 (0.0000)	

NO: 5s5p5d MO:6-311++G(d,p)

[1] H. Nakai, Int. J. Quantum. Chem. **86**, 511 (2002). [2] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, J. Chem. Phys. **122**, 164101 (2005). [3] M. Hoshino, H. Nakai, J. Chem Phys. *in press*. [4] A. Hayashi, M. Shiga, M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., **410**, 54 (2005). [5] P. C. Singh, G. N. Patwaki, Chem. Phys. Lett., **419**, 5 (2006).