

多成分分子軌道法の開発と同位体効果の解析

○石元孝佳^{1,2}、立川仁典^{2,3}、梅田宏明^{1,2}、渡邊寿雄^{1,2}、長嶋雲兵^{1,2}¹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)²科学技術振興機構(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)³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)

【緒言】

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。そこで我々は、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ترونなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC_MO)法[1]を開発している。このMC_MO法では原子核の基底関数としてガウス型関数(GTF)が用いられているため、完全変分型分子軌道(FVMO)法[2]によって原子核に対する最良な軌道指数および軌道中心を決定することが重要である。これまでにMC_MO法を水素結合系クラスターの幾何学的同位体効果や水素移動反応における速度論的同位体効果の解析に適用し、原子核のGTF中に含まれる最適化された軌道指数の値が核の量子的な振る舞いを化学的、物理的に理解するうえで重要な役割を果たすことを明らかにしてきた。

最近では精度よく系のエネルギーを記述するために、量子力学的に取り扱った原子核の運動エネルギー項から並進と回転を取り除く手法が提案されている[3]。我々はすでにMC_MO法とFVMO法を用いて、原子核の運動エネルギー項から並進、回転運動を取り除くことに成功した[4]。またMC_MO法をCI、MP2レベルに拡張し[5,6]、従来の電子相関のみならず、電子-核、核-核相関に対する詳細な解析を可能とした。

これまでのMC_MO法を用いた多くの解析がH/D同位体効果に対するものであった。本研究では、従来の水素、重水素のみならず、Li原子核の量子効果についても着目し、Li-H、Li⁺H₂系における、H/Dおよび⁷Li/⁶Li同位体効果の解析を試みた。

【方法】

本研究では、Li-H分子とLi⁺H₂分子、およびそれらの同位体置換分子を取り上げた。電子・原子核ともに量子論的に取り扱い、Full-CIレベルのMC_MO計算を実行した。電子の基底関数としては、水素、リチウムにはそれぞれ[4s]、[5s1p]GTFを使用した。原子核の基底関数には[1s1p]GTFを設定し、電子、原子核のGTF中に含まれる軌道指数(α)、軌道中心(R)を最適化した。

【結果】

Li-H分子から、並進、並進・回転運動を分離することでエネルギーは大きく安定化した。同位体分子としては、⁷Li-H、⁷Li-D、⁶Li-H、⁶Li-D分子を取り上げた。電子、原子核の軌道指数、軌道中心を最適化することで、結合距離、双極子モーメントなど種々の物理量は改善された。また、Li⁺H₂系の解析では、H-D分子が双極子モーメントを持つため、Li⁺H-DとLi⁺D-Hでは、Li⁺に対する水素分子の相互作用エネルギーに大きな違いが観測された。これらの解析は、原子核の量子効果を直接取り扱うことのできるMC_MO法を用いることで可能となった。Li-H、Li⁺H₂分子系に対する構造パラメータや軌道指数、電荷密度等の詳細については当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).
- [2] M. Tachikawa, K. Taneda, and K. Mori, *Int. J. Quantum Chem.*, **75**, 497 (1999).
- [3] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, and S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 164101 (2005).
- [4] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, **108**, 472 (2008).
- [5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **125**, 144103 (2006).
- [6] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **128**, 164118 (2008).