

原子核の量子性を考慮した分子動力学計算

○石元孝佳、小倉鉄平、古山通久

九州大学稲盛フロンティア研究センター(〒819-0395 福岡市西区元岡 744)

【緒言】

水素原子を構成するプロトンは最も軽い原子核であるために、プロトンの量子効果は大きく、量子力学的取り扱いが重要である。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。D 置換による構造変化や電子状態変化が寄与しているこれらの現象は、単純な水素と重水素の質量差だけで理論的に説明することは困難である。そこで我々は、プロトンの量子効果を顕に考慮することのできる多成分分子軌道(MC_MO)法を開発し、H/D の量子性の違いが引き起こす幾何学的同位体効果や速度論的同位体効果の解析に有効であることを示してきた[1]。プロトン移動反応系などの動的過程に関する H/D 同位体効果の詳細を解析するためには、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手法が必要となる。そこで本研究では、MC_MO 法に基づいた分子動力学計算の開発を試みた。

【方法】

本研究では、計算対象として、 H_3O_2^- 、 H_5O_2^+ および D 置換体(D_3O_2^- 、 D_5O_2^+)を取り上げた。電子の基底関数には 6-31G(d,p)、プロトン・デュートロンの基底関数には[1s]GTF を使用し、HF および MP2 レベルの MC_MO 計算を実行した。

【結果】

MC_MO 計算によって得られた H_3O_2^- および D_3O_2^- の最安定構造を Fig. 1 に示す。どちらも酸素間の中央に H、D の位置した構造が最安定となった。この構造をもとに、MC_MO 法に基づいた分子動力学計算を実行した。Fig. 2 にプロットした $\Delta R (= \text{abs}(R(\text{O1-X}^*) - R(\text{O2-X}^*)))$ のトラジェクトリーを見ると、 H_3O_2^- より D_3O_2^- のほうが大きく、今回開発した手法は原子核の量子性を適切に取り込んでいることがわかる。 H_5O_2^+ および D_5O_2^+ に対する計算結果等の詳細については当日報告する。

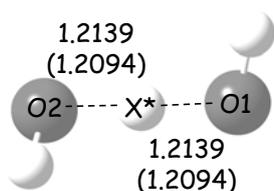


Fig. 1 Optimized structure of H_3O_2^- . X is H or D. D value is shown in parenthesis.

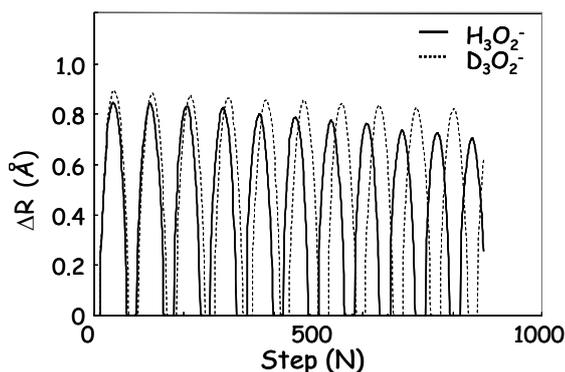


Fig. 2 Absolute difference of O1-X* and O2-X* distance of H_3O_2^- and D_3O_2^- .

【謝辞】

本研究は科研費(21850022)および京セラ(株)の助成により行われた。関係各位に感謝する。

【参考文献】

[1] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2677 (2009).