

2P057

多成分分子軌道法を用いた水素分子に対するエネルギー計算

(産総研・JST-CREST・横浜市大・九大基盤センター)

○石元孝佳・立川仁典・稲富雄一・梅田宏明・渡邊寿雄・長嶋雲兵

【序論】

水素結合系やプロトン(水素)移動反応等においては、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: multi-component molecular orbital)法を開発している[1]。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: Gaussian-type function)が用いられているため、完全変分型分子軌道(FVMO: fully variational molecular orbital)法によって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(GIE: geometrical isotope effect)や水素移動反応における速度論的同位体効果(KIE: kinetic isotope effect)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[3]。

一方、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[4]。我々はすでにHartree-Fock (HF)レベルのMC_MO法において、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。さらにFVMO法を用いて、並進、回転運動を取り除いた際の原子核のGTF中に含まれる最良な軌道指数および軌道中心を決定した。その結果、原子核のGTF中に含まれる軌道指数は並進、回転運動を取り除くことにより、大きく局在化することを明らかにした[5]。

そこで本研究では、本手法をfull configuration interaction (CI)レベルのMC_MO法に拡張し、 H_2 , D_2 , HD分子に含まれるすべてのGTF中の軌道指数、軌道中心を最適化し、並進、回転運動を取り除くことによる軌道指数、軌道中心の変化を解析した。また、電子-電子、電子-核相関さらには核-核相関の影響を検討した。

【方法】

本研究では、 H_2 , D_2 , HD分子を取り上げ、すべての電子、核を量子力学的に取り扱った。プロトン、デューترونの基底関数には $[1s1p]$, $[1s1p1d]$ GTFを設定した。また電子の基底関数としては、 $[3s]$, $[4s]$, $[5s]$, $[3s1p]$, $[4s1p]$, $[5s1p]$, $[5s2p1d]$ を設定し、基底関数依存性について解析した。電子、核のGTF中に含まれるすべての軌道指数(α)、軌道中心(R)をMC_MO法におけるfull-CI計算によって最適化した。

【結果】

Figure 1 には、 H_2 分子に対して並進、並進・回転運動を取り除き、軌道指数、軌道中心を最適化した際のMC_MO-HFおよびMC_MO-full-CI計算のエネルギーを示した。このときのプロトンには $[1s1p1d]$ GTFを設定した。MC_MO-HFの結果とは異なり、MC_MO-full-CI計算では、電子の基底関数が大きくなるとエネルギーが大きくなり安定化した。

Figure 2 にはプロトンの GTF 中に含まれる最適化された軌道指数のスケールンファクターを示した。エネルギー変化同様、電子の基底関数が大きくなると、スケールンファクターは小さくなった。

軌道指数、構造パラメータについての詳細については、 D_2 およびHD分子についての計算結果と合わせて当日報告する。

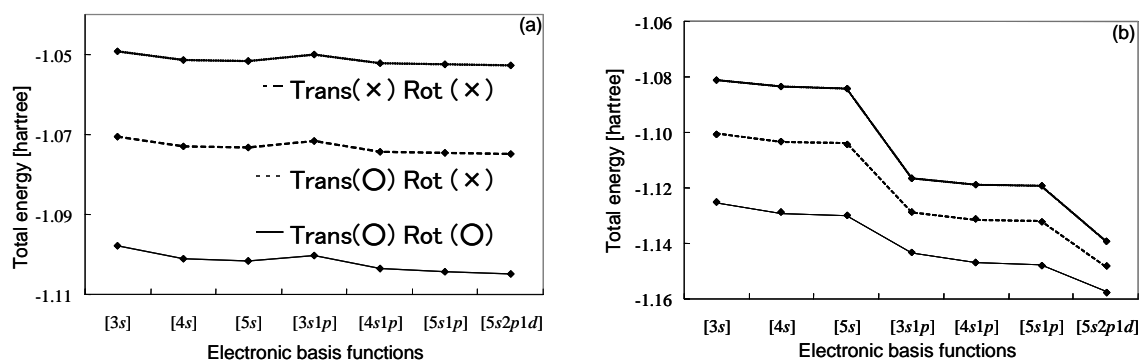


Figure 1. Total energy of H_2 molecule obtained by MC_MO-HF (a) and MC_MO-full-CI (b) methods using protonic $[1s1p1d]$ GTF with various electronic basis functions.

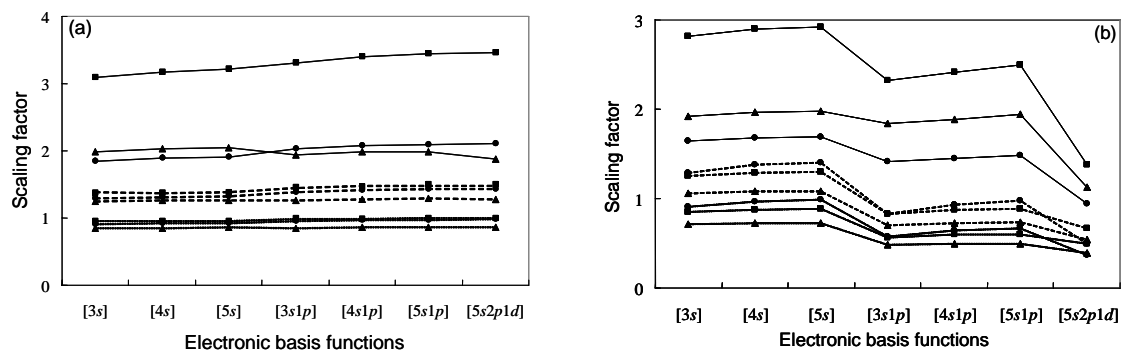


Figure 2. Scaling factor of optimized protonic $[1s1p1d]$ GTF obtained by MC_MO-HF (a) and MC_MO-full-CI (b) methods with various electronic basis functions. The filled circles, filled triangles, and filled squares indicate the s -, p -, and d -type protonic GTFs, respectively.

【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] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **125**, 144103 (2006).
- [4] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, and S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122**, 164101 (2005).
- [5] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *submitted*.