

## 多成分分子軌道法の開発と H/D 同位体効果の解析

(産総研・JST-CREST・横浜市大)

○石元孝佳・立川仁典・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。

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、局在化することを明らかにした[4]。また、MC\_MO 法を CI、MP2 レベルに拡張し[5,6]、従来の電子—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。本手法を用いることで、MC\_MO 法によって新たに取り込まれた電子—核相関効果が原子核の GTF 中に含まれる軌道指数の分布に大きな影響を及ぼしていることを示した。

本研究では、従来の水素・重水素のみならず、Li 原子も取り込んだ系に着目し、H/D 同位体効果および  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  同位体効果の解析を試みた。

## 【方法】

実際の計算には、Li-H 分子と  $\text{Li}^+\cdots\text{H}_2$  分子、およびそれらの同位体置換分子を取り上げた。MC\_MO 法を用いることで、分子中に含まれるすべての電子、原子核を量子力学的に取り扱った。電子、核の GTF 中に含まれるすべての軌道指数( $\alpha$ )、軌道中心(R)を FVMO 法によって最適化した。

## 【結果】

### [1] Li-H およびその同位体

Li-H 分子に対しては、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。同位体分子としては、 $^7\text{Li-H}$  の他に、 $^6\text{Li-H}$ 、 $^7\text{Li-D}$ 、 $^6\text{Li-D}$  分子を取り上げた。並進、回転運動を分離することでエネルギーは安定化した。これらの分子系に対する軌道指数、構造パラメータについての詳細については当日報告する。

### [2] $\text{Li}^+\cdots\text{H}_2$ およびその同位体

$^7\text{Li}^+/^6\text{Li}^+$  に対する水素分子の相互作用エネルギーを解析した。プロトン・デュートロンの量子性の違いを露に取り扱うことのできる MC\_MO 法を用いることで、HD 分子では双極子モーメントの値が実験結果と非常によく一致しており、 $^7\text{Li}^+/^6\text{Li}^+$  と水素分子の相互作用エネルギーに対する詳細な解析が期待できる。Figure 1 には、 $\text{Li}^+\cdots\text{H}$  距離の変化に伴う相互作用エネルギーに対する相互作用エネルギー変化を示す。 $\text{Li}^+\cdots\text{H-H}$  と  $\text{Li}^+\cdots\text{D-D}$  では、同程度の相互作用エネルギーであることが分かる。Li+ と HD 分子では、 $\text{Li}^+\cdots\text{D-H}$  のほうが、 $\text{Li}^+\cdots\text{H-D}$  よりも相互作用エネルギーが大きいことが分かる。プロトンよりもデュートロン上の電荷密度が濃くなることで、 $\text{Li}^+\cdots\text{D-H}$  はより引力的な相互作用だといえる。これらの分子系に対する構造パラメータや、電荷密度の詳細については当日報告する。

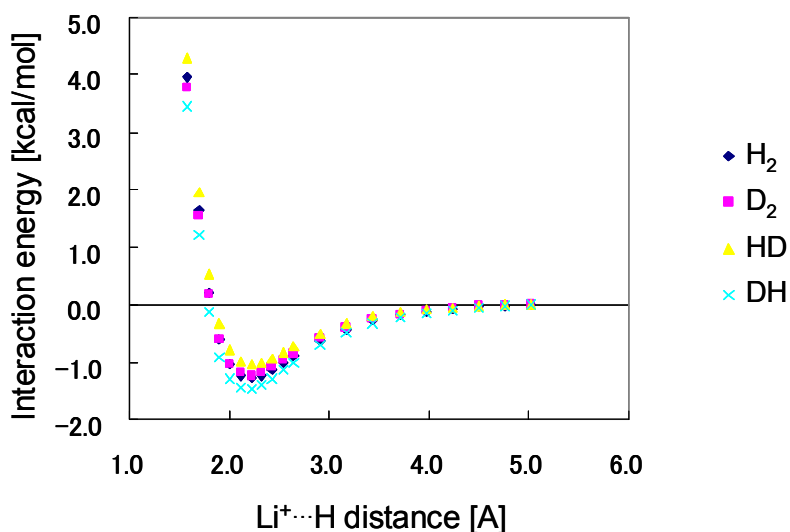


Figure 1. Interaction energy between  $\text{Li}^+$  and  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ , HD, and DH molecules.

## 【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).