

1P119

多成分分子軌道法のプログラム開発と応用計算

(九大稲盛セ)

○石元 孝佳・古山 通久

【序論】

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。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など多くの分野で知られており、この H/D 同位体効果は化学反応過程の解析などにも積極的に利用されている。特に水素結合が重要な役割を担っているたんぱく質などの生体内分子では、その機能解明に向けて水素・重水素置換に伴う構造の安定性や反応性に関する詳細な実験的な解析が盛んに研究されているが[1]、溶媒としての H_2O と D_2O の沸点や融点といったマクロ物性の違いなど明確に示されていないのが現状である。

我々は H/D 同位体効果を記述するために原子核(プロトン)の量子効果を露に考慮した多成分分子軌道(MC_MO: multi-component molecular orbital)法を開発している[2]。すでに我々は、この MC_MO 法が H/D 同位体効果の解析に有効であることを示してきたが、実在系を効率よく解析するためにはさらなるプログラムの開発が必要である。そこで本研究では、密度汎関数理論(DFT)や摂動理論に基づく MP2 レベルでの効率的な電子相関の取り込みを実現するためのプログラム開発を行った。また、溶媒効果の取り扱いを実現するために、MC_MO 法に PCM 法を実装した。

【方法】

量子化学計算プログラムである GAMESS をもとに、DFT と MP2 に対応した MC_MO プログラムの実装を行った。今回のプログラム開発では電子相関のみを考慮し、種々の DFT 手法の取り扱いを可能としたプログラム開発に主眼を置いた。また、MC_MO 計算における溶媒効果の取り込みを実現するために、本研究では PCM 法に着目した。電子の基底関数には 6-31G*、プロトンの基底関数には [1s]、[1s1p]、[1s1p1d]GTF を用いて、MC_MO 計算を実行した。

【結果】

HF、B3LYP、MP2 レベルの MC_MO 計算で得られたエネルギーを Table 1 に示す。この結果はプロトンの基底関数として [1s]GTF を設定して得られた値である。ここでは参考のため通常の MO 計算で得られた値も示した。HF に比べて B3LYP や MP2 のエネルギーは低くなっている。また MO 計算と比較すると電子相関による安定化エネルギーが同程度であった。HF レベルで PCM を考慮した MC_MO 計算では約 0.01 Hartree ほどエネルギーが低くなった。PCM を考慮した MO 計算でも同程度の安定化がみられることから MC_MO 計算でも PCM による溶媒効果が適切に考慮されている

と考えられる。PCM を考慮した B3LYP 法は現在開発中である。

Table 1 Total energy of water molecule. Unit is Hartree.

	HF	B3LYP	MP2
MC_MO			
Gas	-75.918073	-76.270212	-76.106501
PCM	-75.928544	-	-
MO			
Gas	-76.010747	-76.371821	-76.196848
PCM	-76.021033	-76.381127	-

Fig. 1 には水分子の最安定構造を示す。B3LYP を除いた全ての計算で MO より MC_MO 計算で得られた O-H 間距離が長くなっており、非調和性が考慮されていることがわかる。B3LYP レベルの MC_MO 計算で O-H 距離が短くなる原因については現在解析中である。

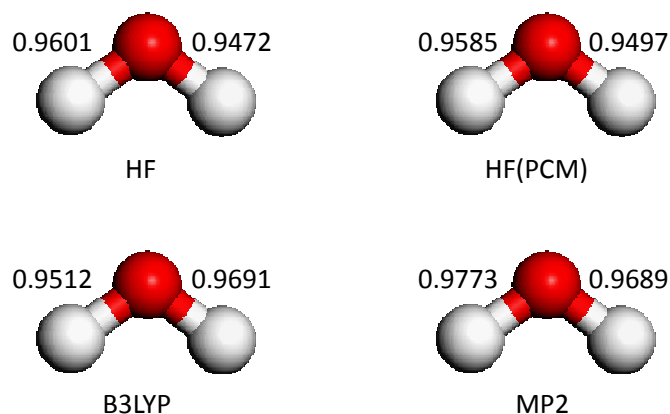


Figure 1 Optimized structure of water. Bond distances obtained MC_MO and MO are shown left and right, respectively.

沸点や融点などの H₂O と D₂O 間で見られる水物性の違いを解析するために Fig. 2 に示したような水クラスターを取り上げ、水素結合強度や構造の違いを検討中である。結果の詳細については当日報告する。

謝辞

本研究の一部は平成 24 年度「産学官地域連携による水素社会実証研究」の助成により行われた。関係各位に感謝する。

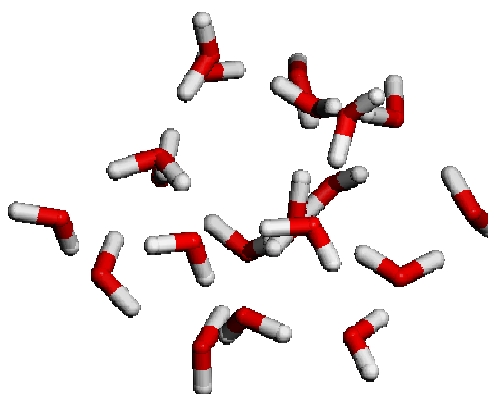


Figure 2 Model structure of (H₂O)₂₀ and (D₂O)₂₀.

【参考文献】

- [1] Z. Shi, C. A. Olson, N. R. Kallenbach, and T. R. Sosnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13994 (2002).
- [2] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2677 (2009).