

(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: multi-component molecular orbital)法を開発している[1]。すでにこの MC\_MO 法はプロトン・デューترونの量子性の違いが引き起こす幾何学的同位体効果(GIE)[2]や速度論的同位体効果(KIE)[3]の解析に有効であることが示されている。また近年では、MC\_MO 法の他に、核の量子効果を直接評価するための新たな方法論が提案されている。

通常、これらの手法では、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。しかしながら、プロトンやデューترونなどに対する基底関数は未だに開発されていない。MC\_MO 法など、原子核の量子効果を直接評価することのできる方法論の発展、さらには化学現象の解明のためには、原子核に対する基底関数を決定することが重要である。そこで、本研究では、原子核に対する基底関数開発に向けて、プロトン・デューترونに対する GTF 中に含まれる軌道指数、軌道中心について解析した[4]。また、原子核の量子性、さらには、水素結合などの柔軟な描写のためには、電子-電子、電子-核相関が原子核の基底関数に与える影響を解析することが重要である。加えて本研究では、相関効果がプロトン・デューترونに対する GTF 中の軌道指数に与える影響を解析した。

## 【方法】

本研究では、 $\text{BH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ 、およびこれらの重水素置換体を取り上げた。分子中に含まれる全てのプロトン・デューترونなどに対する基底関数には[1s], [1s1p]GTFを設定し、軌道指数( $\alpha$ )、軌道中心(R)を最適化した。電子の基底関数には、3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-31++G(d,p)を使用し、すべての計算はHF、およびMP2 レベルのMC\_MO法で実行した。

Table 1 Optimized exponent ( $\alpha_s$  and  $\alpha_p$ ) values in the [1s] and [1s1p] GTFs for proton and deuteron of various H- and D-compounds using the 6-31G(d,p) electronic basis set with MC\_MO-HF.

H-Compound			$\text{BH}_3$	$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$	$\alpha_{\text{ave}}$
HF	[1s]	$\alpha_s$	24.2590	24.6317	24.5875	24.1503	23.2838	24.1825
	[1s1p]	$\alpha_s$	24.2726	24.6270	24.5923	24.1378	23.2906	24.1841
		$\alpha_p$	23.0000	23.5040	23.5015	22.9924	23.0078	23.2011
D-Compound			$\text{BD}_3$	$\text{CD}_4$	$\text{ND}_3$	$\text{D}_2\text{O}$	$\text{DF}$	$\alpha_{\text{ave}}$
HF	[1s]	$\alpha_s$	35.7108	36.2355	36.2366	35.5549	34.3693	35.6214
	[1s1p]	$\alpha_s$	35.6995	36.2244	36.2071	35.5565	34.3518	35.6079
		$\alpha_p$	33.9997	33.9638	34.4786	33.9938	34.0089	34.0890

## 【結果】

Table 1 には、MC\_MO-HF レベルで最適化した[1s]および[1s1p]GTF 中の $\alpha$ の値を示した。H 化合物では、[1s],[1s1p]GTF 中の $\alpha$ 値は共に約 24 であった。次に MC\_MO-MP2 を用いて分子中の $\alpha$ を最適化した。[1s]GTF を使用した MC\_MO-MP2 計算では、 $\alpha$ の値は MC\_MO-HF 計算と同程度であった(Fig. 1)。一方、[1s1p]GTF では、MC\_MO-MP2 で最適化した $\alpha$ 値は、MC\_MO-HF 計算よりも小さくなった。これは、核の広がりが非局在化の傾向を示していることを意味する。

プロトン・デュートロンの基底関数に対する電子-電子、電子-核相関効果の詳細な解析、水素結合系に対する応用計算については当日報告する。

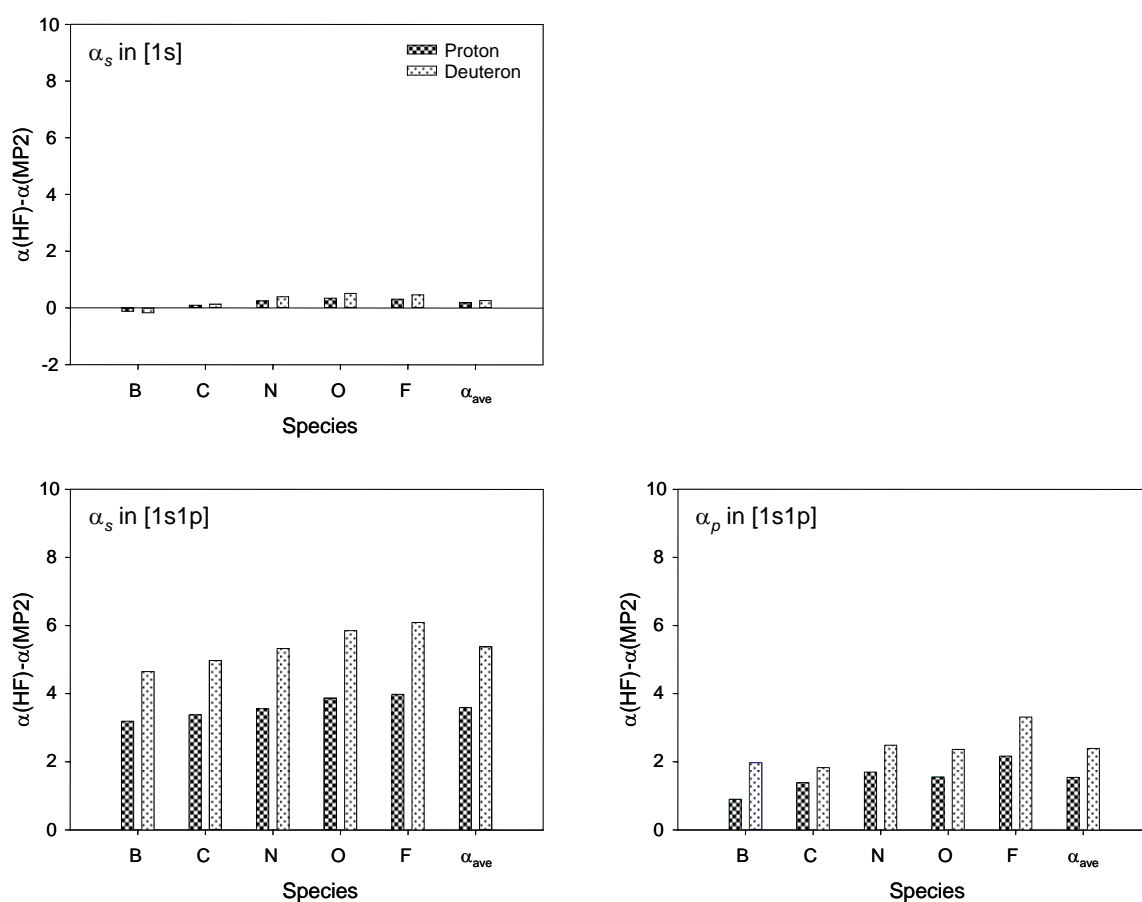


Figure 1 Difference of optimized  $\alpha_s$  and  $\alpha_p$  values in [1s] and [1s1p] GTFs between HF and MP2 level of theory of MC\_MO method.

## 【参考文献】

- [1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002).
- [2] T. Udagawa, T. Ishimoto, H. Tokiwa, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *J. Phys. Chem. A*. **110**, 7279 (2006).
- [3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *Chem. Phys.* **314**, 231 (2005).
- [4] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum. Chem.* **106**, 1465 (2006).