

5. 16:30~17:30

岩田末廣教授最終講義

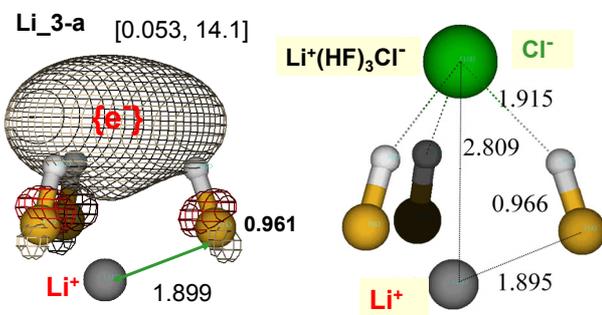
- ① 余剰電子系における電子-水素結合の役割
- ② 分子間相互作用の高精度高効率計算法

岩田 末廣 (広島大学大学院理学研究科)

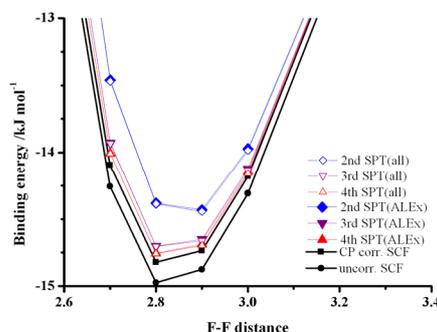
次の三つの課題を解決するため、研究生活に復活することを決断し、幸いにもその機会を与えられ研究を遂行することができた。(1)余剰電子の安定化機構を解明し、電子-水素結合という概念を確立する。(2)有限内部温度を持つ「孤立分子クラスター」内に特異な化学反応(例えば、 $Mg^+(H_2O)_n$ イオンや中性 $Mg(H_2O)_n$)を量子化学的シミュレーションによって調べ、実験の解析をすると共に新しい実験の提案をする。(3)分子間相互作用の理論計算に付随する基底関数欠損誤差(Basis Set Superposition Error, BSSE)を避けた分子軌道理論を開発し、実用化する。(1)と(3)については次の成果をあげることができたので、その一部を紹介する。

①余剰電子の束縛機構としては、双極子モーメント束縛と原子価型空軌道による束縛が知られているが、我々は他の機構として「複数の双極子モーメント(例えば複数の OH や FH 結合)が作る場に電子が束縛される」モデルを提唱してきた。このモデルを指導原理として、中性クラスター $M(HF)_n$ ($M=Li, Na, K$)を分子軌道法によって研究した。 $n=3$ で、一族金属から電子が放出され、その電子は複数の HF が作る静電場に束縛された状態が最安定になる。下図のように $Li^+(HF)_3Cl^-$ の構造と比較すると $Li(HF)_3$ の中で電子雲が Cl^- のように振る舞っていることが明瞭になる。分子エレクトライドの基本構造になると考えられる。

②分子間相互作用エネルギーを量子化学計算で得るときの問題点として、有限の基底関数を使うことに付随する BSSE がある。局所射影 Hartree-Fock 分子軌道(Locally Projected, LP SCFMO)を基底とした摂動論によって BSSE を避けることができる。この理論で大切な点は、励起軌道もまた局所的に射影しないと、BSSE が再度導入されてしまうことである。Head-Gordon 等は LP MO と等価の軌道を Absolutely Local MO (ALMO)と呼んで、同様な計算を提案しているが、励起軌道を ALMO としていないために、結局は Counterpoise 法という余分な計算を加えて BSSE を取り除かなければならない。励起軌道も Absolutely Local(ALExMO)とする理論を開発し、1 電子励起補正を LP SCFMO に加えることによって、Counterpoise 補正が不要であることを示すことに成功した。図は $(HF)_2$ に示すように、1 電子励起補正の 2 次でも Counterpoise 補正との差が $0.5kJ/mol$ 以下になっており、さらに 3 次、4 次まで加えるとその差は事実上なくなる。この方法の利点は、分子全体の SCF(Supermolecule)計算よりも早く”BSSE-free”結合エネルギーを見積もることができ、さらに多量体にもそのまま適用できることである。



$Li(HF)_3$ と $Li^+(HF)_3Cl^-$ の構造比較



HF-HF ポテンシャルエネルギー曲線
(aug-cc-pVQZ)