

B3-03

重水素科学のための新理論の構築と新概念の創出

石元孝佳(広島大学大学院先進理工系科学研究科)

重水素は水素の同位体であるため、質量の違いを除き化学的・物理的性質はほぼ等価であると考えられてきたが、水素結合構造や化学反応、イオン化エネルギーなどの電子物性が水素・重水素化物質で大きく異なることが知られている。これらの諸問題を量子化学計算で解明するためには、重水素化物質の電子状態を正しく記述する必要があるが、電子と原子核を分離して取り扱う Born-Oppenheimer(BO)近似に従う現在の量子化学計算では、重水素原子核(デューテロン)の影響を電子状態に直接取り込むことは困難である。つまり、重水素を水素の同位体という枠にとらわれず、重水素の本当の性質を明らかにできる新しい量子化学計算手法の開発が求められている。

重水素化物質の物性や反応性に関する本当の姿を明らかにするために、我々は BO 近似を用いない non-BO 型の多成分系量子論の開発に取り組んでいる¹⁾。開発手法を H₂ 分子およびその重水素置換体である HD、D₂ 分子に適用すると、プロトンよりもデューテロンの波動関数がより局在化していることが分かった。このような波動関数の違いは重水素置換により原子間距離が短くなる幾何学的同位体効果として得られた。さらに興味深いことに、プロトン・デューテロンの波動関数の違いは電子状態にも反映し、HD 分子が双極子モーメントを持つ、という実験事実を再現することに成功した。本手法を小分子系に適用することで、水素・重水素置換による水素結合構造変化の柔軟な記述や、水素移動反応における速度論的同位体効果の解析についても実験値の再現に成功し、その有効性が示されている。現在は、重水素化の本質的な理解に向けて励起状態計算への拡張といった理論開発や他の計算手法とのハイブリッド化などにも取り組んでいる²⁾。計算手法の詳細や応用例などについては当日紹介する。

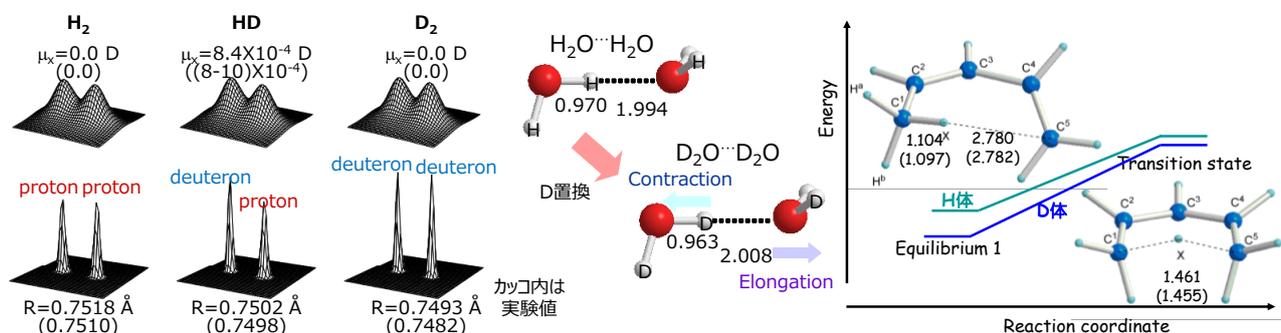


図 多成分系量子論による水素分子(左)、水素結合系(中)、水素移動反応(右)に対する解析例

1) T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, "Review of multicomponent molecular orbital method for direct treatment of nuclear quantum effect", *Int. J. Quantum Chem.*, **109**, 2677-2694 (2009).など

2) T. Ishimoto, H. Sakagami, Y. Kanematsu, and M. Tachikawa, "H/D isotope effect between adsorbed water (H₂O, D₂O, and HDO) and H₂O- and D₂O-ice Ih(0001) basal surfaces based on the combined plane wave and localized basis set method", *Appl. Surf. Sci.*, **561**, 150100 (2021).など

PROFILE

石元孝佳(広島大学大学院先進理工系科学研究科)

立教大学大学院理学研究科にて博士(理学)を取得。産業技術総合研究所グリッド研究センター/計算科学研究部門・博士研究員、九州大学稲盛フロンティア研究センター・特任助教、広島大学次世代自動車技術共同研究講座・共同研究講座准教授、横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科・准教授を経て、現在、広島大学大学院先進理工系科学研究科・教授。同大学デジタルモノづくり教育研究センター材料モデルベースリサーチ部門・プロジェクトリーダー兼務。専門は計算科学。研究室 HP : <http://cms.hiroshima-u.ac.jp/japanese>