

構造ベースガウス基底展開法の開発:マロンアルデヒドの水素トンネリングへの適用

(東北大院理) ○鈴木 和磨・菅野 学・河野 裕彦

Development of the structure-based Gaussian expansion method: Application to hydrogen tunneling in malonaldehyde (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kazuma Suzuki, Manabu Kanno, Hirohiko Kono

For the simulation of chemical reactions including nuclear quantum effects such as tunneling effects, it is necessary to calculate the time evolution of a molecular wavefunction (nuclear wavepacket). However, in conventional methods, the number of grid points or basis functions used to expand a wavepacket increases exponentially with the system size. In order to solve this problem, we have developed a structure-based Gaussian expansion method in which Cartesian Gaussian bases corresponding to molecular structures are mainly placed around chemically critical structures and reaction pathways in the reaction of interest. This enables us to expand a molecular wavepacket with minimum bases. We applied the method to a hydrogen tunneling in malonaldehyde $\text{CH}_2(\text{CHO})_2$. The tunneling splitting of malonaldehyde, ΔE , was calculated using 875 Gaussian bases mainly placed around two equilibrium structures and the intrinsic reaction coordinate (IRC) connecting them via the transition state. We performed electronic structure calculations at the MP2/6-31G(d,p) level and obtained the barrier height of 1270 cm^{-1} and $\Delta E = 27.1 \text{ cm}^{-1}$. This splitting is a little larger than the experimental value of 21.6 cm^{-1} , which is reasonable considering the actual barrier height of about 1430 cm^{-1} . We succeeded in analyzing and visualizing the quantum states of malonaldehyde in terms of expansion coefficients of individual Gaussians and found the contribution of a linear pathway of hydrogen transfer away from the IRC.

Keywords : *Quantum Molecular Dynamics; Gaussian Basis; Hydrogen Transfer; Malonaldehyde*

トンネル効果のような原子核の量子効果が関与する化学反応を理論的に調べるには、分子波動関数(核波束)の時間発展を計算する必要がある。しかし、従来の計算法には、波束の展開に用いる基底の数が自由度の増加と共に指数関数的に増加するという課題がある。この問題を解決するために、我々は分子構造に対応したデカルト座標ガウス基底を対象の化学反応において重要な構造や反応経路周辺に重点的に配置し、必要最小限の基底で分子波束を展開する構造ベースガウス基底展開法を開発した。本手法をマロンアルデヒド $\text{CH}_2(\text{CHO})_2$ の水素トンネリングに適用した。

マロンアルデヒドの2つの平衡構造と、遷移状態を経由してそれらを結ぶ固有反応座標(IRC)周辺に重点的に配置した 875 個のガウス基底を用いてトンネル分裂 ΔE を計算した。電子状態計算を MP2/6-31G(d,p) レベル(障壁の高さの計算値 1270 cm^{-1})で行ったところ、 $\Delta E = 27.1 \text{ cm}^{-1}$ を得た。実験値¹⁾ 21.6 cm^{-1} より少し大きい、実際の障壁高²⁾が 1430 cm^{-1} 程度であることを考えれば妥当な値である。また、マロンアルデヒドの量子状態を基底の展開係数に基づいて解析・可視化することに成功し、IRCに加えてそこから離れた直線的な水素移動経路も寄与する結果を得た。

1)D. W. Firth et al., J. Chem. Phys. **94**, 1812 (1991); 2)Y. Wang et al., J. Chem. Phys. **128**, 224314 (2008).