

相対論的モデル内殻ポテンシャルによる 分子構造最適化プログラムの開発とその応用 (2)

(アイオワ州立大学¹, 九大院総理工²)

○森 寛敏¹, 中島 久樹², 塚本 晋也², 大場 広明², 山下 康範², 藤原 崇幸²,
Mike Schmidt¹, Mark Gordon¹, 三好永作²

E-mail: hiro@si.fi.ameslab.gov

§ 1. 序・目的

重元素を含んだ *ab initio* 分子軌道計算では, 計算負荷を減らすため, 一般に, 有効内殻ポテンシャル (ECP) が使われる. だが, ECP 法では, 価電子軌道の節構造を正しく再現できず電子相関が過大評価されるため, 精密な分子物性値の見積りに不安が残る. 我々は, 正しい価電子軌道構造を再現し, より精密に分子物性値を計算できる擬ポテンシャル法「モデル内殻ポテンシャル (MCP)」を提唱 [1] し, 昨年度末, その解析的微分プログラムを量子化学計算プログラム GAMESS [2] 上に公開した. 本発表では, 相対論的 MCP 法のエネルギー解析微分法を金ナノクラスター及び幾つかの系に適用 [3] し, 電子相関・相対論効果を同時に取り扱った応用計算を行ったので報告する.

§ 2. 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法 [1]

相対論的 MCP 法を用いた *ab initio* 分子軌道計算で使用する分子ハミルトニアンを以下に示す.

$$\hat{H}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_i^{MCP} + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{L>M}^{N_{atom}} \frac{(Z_L - N_{L,Core})(Z_M - N_{M,Core})}{R_{LM}} \quad (1)$$

$$h_i^{MCP} = -\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_K \left[V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) + \sum_{core} B_{K,core} |\mathbf{p}_{core}\rangle \langle \mathbf{p}_{core}| \right] \quad (2)$$

$$V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_K - N_{K,core}}{r_{iK}} \left[1 + \sum_I^3 A_I \exp(-\alpha_I r_{iK}^2) + \sum_J^3 B_J r_{iK} \exp(-\beta_J r_{iK}^2) \right] \quad (3)$$

ここで, N_v : 価電子数, N_{atom} : 分子を構成する原子の数, $N_{L,Core}$: 原子 L の内殻電子数, $|\mathbf{p}_{core}\rangle$: 内殻軌道であり. (3) 式中の MCP パラメーター $\{A_I, \alpha_I, B_J, \beta_J, B_{K,core}\}$ は, 擬相対論的 Hartree-Fock 計算により得られる原子軌道およびその軌道エネルギーを再現するように決められる. 相対論的 MCP 法を用いた計算と通常的全電子計算の違いは, (2) 式に見られるように, 一電子演算子部分への内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) の追加である. Phillips-Kleinman 近似に基づく通常の ECP と異なり, 我々の相対論的 MCP 法では (2) 式に示すように, 内殻軌道の情報を射影演算子の形式で正しく解きつつ内殻電子を有効ポテンシャル項で置換するため, 電子相関 (および分子物性) の定量的見積りに不可欠な価電子軌道の節構造を正しく再現できる (図 1 参照). また, 相対論的 MCP 法では, (1) 式に示されているように, 二電子演算子部分の電子数も内殻電子数分だけ減らした計算を実行することになる. 従って, 相対論的 MCP 法を使えば, *ab initio* 量子化学計算においてネックとなる二電子積分の量を最小限に抑えつつ, 大規模な相対論的 *ab initio* 量子化学計算を行うことが可能になる. 本研究では, 上記 (1-3) 式の解析的微分形式を導出し, 量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS [2] へのインプリメントを行った. 最新版の GAMESS では, 相対論的 MCP による分子構造最適化を実行でき, 相対論的 MCP 法の多原子系への応用が可能になっている.

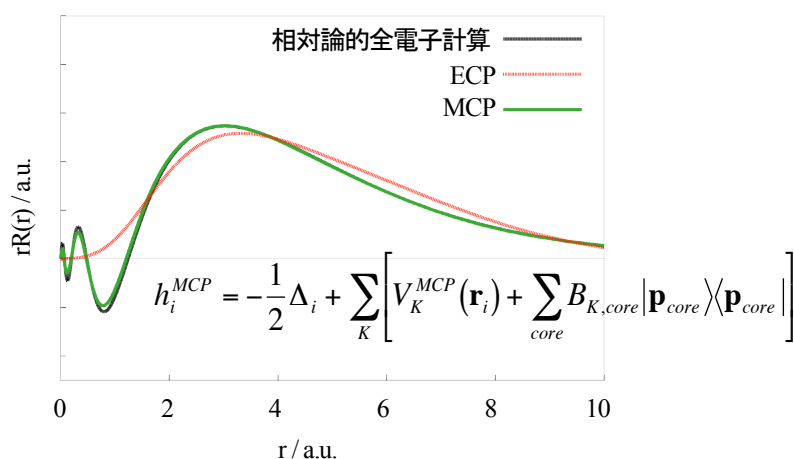
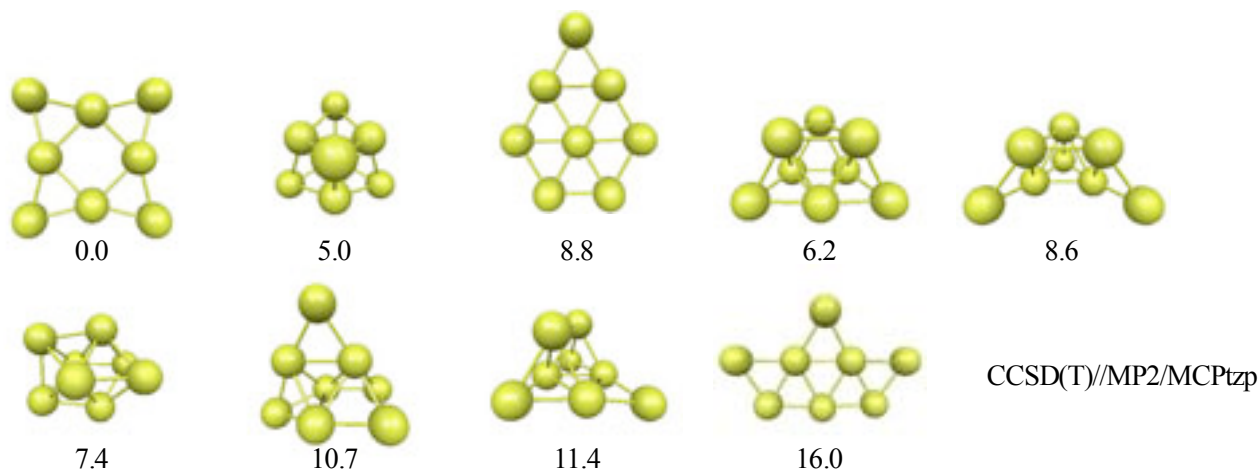


図 1 相対論的 MCP 法と従来の ECP 法との違い：Au 原子の 6s 軌道の例：
 (相対論的全電子計算：Cowan-Griffin Hartree-Fock・ECP：SBKJC・MCP：MCP-dzp [4])
 ECP では 6s 軌道がもつ節構造が正しく再現されておらず、電子相関の見積もりのエラーの原因となる。一方、我々の MCP 基底では (2) 式中の内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) のおかげで、内殻電子を消去したコンパクトな計算にも関わらず、全電子計算により得られる軌道節構造を忠実に再現することができる。

§ 3. 応用計算：金クラスターの電子状態に関する理論的研究 金クラスターは、それ自身が酸化触媒機能を有するばかりでなく、MgO, TiO₂ 等に担持させることで劇的な触媒活性増進を示す、工学的に興味あるクラスターである。だが、その構造解析には、相対論効果及び電子相関を同時に取り扱った高精度電子状態計算が不可欠であり、小さなサイズのクラスターについてさえ未だ議論がなされている。本研究では、MCPt_{zp} を基底関数として、Au_n (n=2-10) 及びその一価カチオンについて、CCSD(T)/MP2 レベルの電子状態計算を行い、金クラスターの安定構造の探索を行った。下図に Au₈ の最適化構造とそれらの相対エネルギーを示す。Au₈ の最安定構造は D_{4h} 対称性をもつ平面構造であることが示された。その他の結果についての詳細は当日報告する。



【参考文献】 [1] (a) Y. Sakai *et al.*, *J. Comput. Chem.* **8**, 264 (1987). (b) Y. Sakai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **106**, 8084 (1997). (c) E. Miyoshi *et al.*, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **451**, 73 (1998). (d) Y. Sakai *et al.*, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **451**, 143 (1998). [2] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [3] 分子構造総合討論会 2007, 塚本, 2P069, 山下, 2P062, 藤原, 2P063, 中島, 2P064. [4] (a) E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104-1-8 (2005)., (b) <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Order.do>