

### 3P091

#### 核-電子相関評価のための新しい相関汎関数の開発

(横浜市大院理\* JST-CREST\*\* 東大院工\*\*\*)

○宇田川太郎\*\* 常田貴夫\*\*\* 立川仁典\*

【序】 水素原子は、水素結合や水素移動反応に代表されるように幅広い領域に存在し、系の安定化や化学反応において重要な役割を担っている。また水素原子は、最も軽い原子核を含むために、原子核自身の量子効果が無視できず、さらにその同位体である重水素原子との質量比が2倍と大きいため、顕著な同位体効果も観測される。従来の理論計算手法では、Born-Oppenheimer近似に基づき核と電子の運動を分離するため、原子核自身の量子効果を考慮するためには、莫大な計算コストを必要とする。それに対し、近年我々は分子軌道の概念をプロトンやデュートロンのような質量の軽い粒子に拡張した、多成分分子軌道(MC\_MO)法[1]を開発し、C-H...O型水素結合における幾何学的同位体効果や、水素移動反応における速度論同位体効果の解析へと応用している。このMC\_MO法において、平均場近似を超えて定量性を向上させるためには、従来の電子相関のみならず、電子-核および核-核相関といった新たな多体効果を評価しなければならない。現在までにMC\_MO法は、MP法やCI法へと拡張[2]されているものの、これらの取扱いは解の収束性や計算コスト面において問題を抱えている。そこで本研究では、効率よく多体効果を評価可能なDFT法を用い、新たな多体効果を評価した多成分密度汎関数理論(MC\_DFT)の開発を行った[3]。

【多成分密度汎関数理論】 MC\_DFT法においては、交換相関ポテンシャルを含めた以下のKohn-Sham演算子を用いる。

$$f_e^{(HF+DFT)} = h_e + \sum_e^{N_e} J_e - \sum_p^{N_p} J_p + V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(DFT)} \quad (1)$$

$$f_p^{(HF+DFT)} = h_p + \sum_p^{N_p} J_p - \sum_e^{N_e} J_e + V_{XC(p-p)}^{(HF+DFT)} + V_{C(p-e)}^{(DFT)} \quad (2)$$

ここで(1)式の $V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)}$ は、従来の電子-電子交換相関汎関数を用いることが可能であるが、その他の交換相関項および相関項に関しては、定量的な汎関数は知られていない。原子核の局在性から、核-核相関の寄与は無視し得ると期待されるものの、核-電子相関については必ずしも無視することは出来ず、そのための汎関数を構築する必要がある。

そこで本研究では、Colle-Salvetti(CS)型の相関因子[4]に着目した。CS型相関因子は、

$$\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp(-\beta^2 r^2) (1 - \Phi(\mathbf{R})(1 + \eta_{cusp} r)) \quad (3)$$

と定義される。ここで $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  および $\mathbf{R} = \alpha \mathbf{r}_i - (1 - \alpha) \mathbf{r}_j$  である。(3)式に含まれる $\beta$ は、電子の場合には常田らにより提唱された[5]、Bekceの相関距離[6]を応用して求めた

$$\beta = q \frac{\rho_{\sigma}^{1/3} K_{\sigma} \rho_{\sigma'}^{1/3} K_{\sigma'}}{\rho_{\sigma}^{1/3} K_{\sigma} + \rho_{\sigma'}^{1/3} K_{\sigma'}} \quad (4)$$

などがよく用いられる。(4)式の  $K_{\sigma}$  は交換汎関数を通じて定義される。(3)式中の  $\eta_{cusp}$  を、核電子相関に合わせて  $-Z$  と置くことにより、CS 型の核電子相関汎関数が導出されるが、電子と核の間に交換は生じないため、(4)式を用いることはできない。

【結果】 電子相関のみを含めた MC\_DFT 法を用いて、ポルフィセンおよびポルフィン分子における同位体効果を解析した。プログラムは GAUSSIAN03 を使い、エネルギーに対する核座標微分もあわせて組み込んだ[3]。汎関数には、BHandHLYP および B3LYP を用いた。電子の基底関数は、中心の水素原子に対して 6-31G\*\*を、その

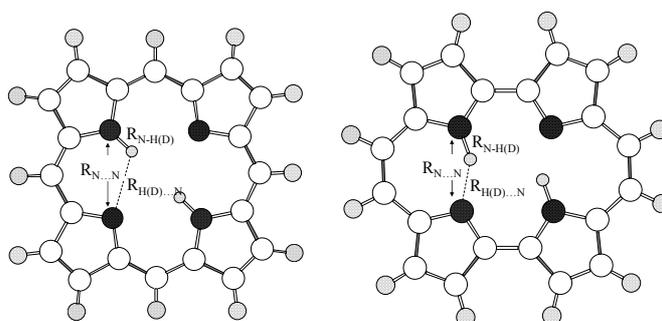


Figure 1. Porphine and porphycene molecules.

他の原子に関しては 6-31G を用いた。量子論的に取り扱った原子核には一つの s 型 GTF 基底関数を用いて、その軌道指数、軌道中心を最適化した。古典的に取り扱った原子核には、通常の構造最適化を行った。表 1 に結果を示す。電子相関を考慮することにより、実験的に知られているこれらの分子の対称性が再現された。また中心水素の量子効果が、中心の水素結合周辺の構造のみならず骨格構造にまで影響することがわかった。さらに中心の 2 つの水素のうち片方のみを重水素置換(HD 体)することで、無置換(HH 体)および両方の重水素置換体(DD 体)は持たない双極子モーメントを生じることが明らかとなった。核-電子相関汎関数に関する詳細な議論、および計算結果に関しては当日発表する。

TABLE 1: The optimized parameters [Å] and point group for porphine, porphycene, and its isotomers

	MC HF		MC BHandHLYP				MC B3LYP			
	HH	DD	HH	DD	HD(H)	HD(D)	HH	DD	HD(H)	HD(D)
Porphine	point group	$C_{2v}$	$C_{2v}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2v}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2v}$	$C_{2v}$
	$R_{N-H(D)}$	1.015	1.008	1.027	1.020	1.028	1.020	1.038	1.031	1.038
	$R_{H(D)...N}$	2.301	2.306	2.284	2.290	2.284	2.288	2.296	2.302	2.296
	$R_{N...N}$	2.914	2.915	2.913	2.914	2.913	2.914	2.934	2.934	2.933
	$\alpha(H(D)1)$	23.38	34.55	23.23	34.36	23.22	-	23.18	34.28	23.15
	$\alpha(H(D)2)$	23.42	34.61	23.23	34.36	-	34.36	23.17	34.28	-
Porphycene	point group	$C_s$	$C_s$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_s$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_s$
	$R_{N-H(D)}$	1.052	1.038	1.096	1.077	1.096	1.078	1.127	1.103	1.124
	$R_{H(D)...N}$	1.660	1.691	1.532	1.569	1.540	1.562	1.497	1.538	1.506
	$R_{N...N}$	2.638	2.651	2.567	2.581	2.571	2.576	2.567	2.581	2.572
	$\alpha(H(D)1)$	21.88	32.71	21.08	31.63	21.10	-	20.91	31.40	20.96
	$\alpha(H(D)2)$	21.61	32.36	21.07	31.63	-	31.55	20.91	31.40	-

【References】 [1] M. Tachikawa, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 437 (1998), M. Tachikawa, et al., *Int. J. Quantum Chem.*, **70**, 491 (1998). [2] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 494 (2002), M. Tachikawa, et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 5925 (1994). [3] T. Udagawa, et al., *J. Chem. Phys.*, **125**, 244105 (2006). [4] R. Colle, et al., *Theoret. Chim. Acta(Berl.)*, **37**, 329 (1975). [5] T. Tsuneda, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 510 (1997). [6] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1053 (1988).