

### 3E09

#### あらわに相関を考慮した原子核・電子軌道(EC-NOMO)理論の開発

(日産化学工業(株)<sup>1</sup>, 早大先進理工<sup>2</sup>) ○星野稔<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>2</sup>

##### 【緒言】

我々はこれまで原子核と電子波動関数を同時に決定することのできる NOMO 法<sup>1-3</sup>の開発を行ってきた。NOMO 法では独立粒子近似を 0 次近似とし、full-CI 形式で厳密解を表現している。したがって、従来の MO 法と同様に相関問題を解くことで NOMO 法の高精度は可能であり、様々な相関手法の開発を行ってきた。多体摂動論による解析<sup>2</sup>から電子-核相関の考慮が高精度化に不可欠であることを明らかにした。しかし、電子-核相関は電子-電子相関よりも収束が非常に遅く、従来法による取り扱いでは不十分であることが明らかとなった。そこで本研究では、0 次波動関数から見直し、NOMO 法の電子波動関数に原子核の位置座標変数を導入した。これにより、電子および原子核波動関数があらわに相関した表式(explicitly correlated (EC)-NOMO)を導出することに成功した<sup>5</sup>。さらに、実際的な数値計算を可能にするために、ガウス基底による展開も行った。

##### 【理論】

原子核および電子の 0 次波動関数を核軌道(NO)  $\varphi_I^n(\mathbf{R}_I)$ 、分子軌道(MO)  $\varphi_i^e(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})$  で表された反対称または対称積で記述する。

$$\Phi_0^n = \left\| \varphi_1^n(\mathbf{R}_1) \varphi_2^n(\mathbf{R}_2) \cdots \varphi_{N^n}^n(\mathbf{R}_{N^n}) \right\| \quad (1)$$

$$\Phi_0^e = \left\| \varphi_1^e(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}_1) \varphi_2^e(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{N^e}^e(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}_{N^e}) \right\| \quad (2)$$

式(2)に示すように、分子軌道に対して原子核の位置座標  $\{\mathbf{R}\}$  を導入することで、原子核をあらわに相関させた。式(1), (2)より、Schrödinger方程式は

$$\hat{H} \Phi^n(\{\mathbf{R}\}) \Phi^e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) = E \Phi^n(\{\mathbf{R}\}) \Phi^e(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\}) \quad (3)$$

と書ける。MOがあらゆる原子核配置に対して規格直交条件が成り立っていると仮定することで、従来のNOMO/HF方程式と類似の方程式を得ることに成功した。しかし、通常NOMO/HF方程式が単なる微分方程式であるのに対して、EC-NOMO/HF方程式は微積分方程式の形になっている。

ここで、NOおよびMOを以下のようにガウス基底を用いて展開する。

$$\varphi_I^n = \sum_{\mu} C_{\mu I}^n \chi_{\mu}^n \quad (4)$$

$$\varphi_i^e = \sum_I \sum_{\mu \in I} C_{\mu i}^e \chi_{\mu}^e \quad (5)$$

$$\chi_{\mu \in I}^n = \sum_{v \in I} d_{\mu v}^n (X_I - X_I^0)^{l_v^n} (Y_I - Y_I^0)^{m_v^n} (Z_I - Z_I^0)^{n_v^n} \exp(-\alpha_v^n (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I^0)^2) \quad (6)$$

$$\chi_{\mu \in I}^e = \sum_{v \in I} d_{\mu v}^e (x - X_I)^{l_v^e} (y - Y_I)^{m_v^e} (z - Z_I)^{n_v^e} \exp(-\alpha_v^e (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)^2) \quad (7)$$

式(6)で表される原子核の基底関数は従来のNOMO法と同様である。一方、電子の基底関数は基底関数中心が原子核の変数となっている。最終的に原子核(式(8))および電子(式(9))に対するRoothaan-Hall型の行列方程式は以下のように導出される。

$$\mathbf{F}^n \mathbf{C}^n = \mathbf{S}^n \mathbf{C}^n \boldsymbol{\varepsilon}^n \quad (8)$$

$$\mathbf{F}^e \mathbf{C}^e = \mathbf{S}^e \mathbf{C}^e \boldsymbol{\varepsilon}^e \quad (9)$$

## 【結果】

Table I には EC-NOMO/HF 法によって得られた 1 電子原子系の全エネルギーを示す。比較として、TF-NOMO/HF<sup>1</sup> および MO/HF 法のデータも示す。それぞれに対する厳密解からの差を括弧内に mhartree 単位で示す。EC-NOMO/HF 法で得られた全エネルギーは TF-NOMO/HF 法と比べると飛躍的に改善されていることがわかった。また、EC-NOMO/HF の厳密解からの誤差は MO/HF 法における誤差と同程度であることがわかった。

Table I Total energy of one-electron atomic systems calculated by the EC-NOMO/HF, TF-NOMO/HF, and MO/HF methods. Differences from the exact total energy are shown in parentheses.

|                  | EC-NOMO/HF           | TF-NOMO/HF           | MO/HF                | Exact      |            |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|------------|
|                  |                      |                      |                      | Non-BO     | BO         |
| H                | -0.499722 ( 0.006 )  | -0.499321 ( 0.407 )  | -0.499995 ( 0.005 )  | -0.499728  | -0.500000  |
| He <sup>+</sup>  | -1.999691 ( 0.035 )  | -1.999286 ( 0.440 )  | -1.999965 ( 0.035 )  | -1.999726  | -2.000000  |
| Li <sup>2+</sup> | -4.499436 ( 0.213 )  | -4.498908 ( 0.741 )  | -4.499788 ( 0.212 )  | -4.499649  | -4.500000  |
| Be <sup>3+</sup> | -7.999465 ( 0.050 )  | -7.998729 ( 0.786 )  | -7.999951 ( 0.049 )  | -7.999515  | -8.000000  |
| B <sup>4+</sup>  | -12.499230 ( 0.150 ) | -12.498228 ( 1.152 ) | -12.499853 ( 0.147 ) | -12.499380 | -12.500000 |
| C <sup>5+</sup>  | -17.999042 ( 0.139 ) | -17.997804 ( 1.377 ) | -17.999865 ( 0.135 ) | -17.999181 | -18.000000 |
| N <sup>6+</sup>  | -24.498915 ( 0.130 ) | -24.497525 ( 1.520 ) | -24.499875 ( 0.125 ) | -24.499045 | -24.500000 |
| O <sup>7+</sup>  | -31.998744 ( 0.165 ) | -31.997101 ( 1.808 ) | -31.999842 ( 0.158 ) | -31.998909 | -32.000000 |
| F <sup>8+</sup>  | -40.498663 ( 0.175 ) | -40.496818 ( 2.020 ) | -40.499811 ( 0.189 ) | -40.498838 | -40.500000 |
| Ne <sup>9+</sup> | -49.998433 ( 0.205 ) | -49.996220 ( 2.418 ) | -49.999800 ( 0.200 ) | -49.998638 | -50.000000 |

Basis sets: cc-pV5Z (electrons), 9s (nuclei in the TF-NOMO/HF calculation), 1s (nuclei in the EC-NOMO/HF calculation).

Table II には EC-NOMO/HF 法によって得られた 2 電子原子系の全エネルギーを示す。比較として MO/HF と free-ICI<sup>4</sup> 法の結果も示す。 $\Delta$  には non-BO と BO 計算で得られた全エネルギーの差を mhartree 単位で示す。EC-NOMO/HF 法と free-ICI 法で得られた全エネルギーの差は約 42~46 mhartree であり、電子-電子相関に起因する。MO/HF 法と free-ICI 法との全エネルギー差と同程度であることは興味深い。一方、 $\Delta$  の誤差は数  $10^{-2}$  mhartree となっており、本手法により効果的に non-BO 効果を見積れることがわかった。

Table II Total energy of two-electron atomic systems calculated by the EC-NOMO/HF, MO/HF, and free-ICI<sup>4</sup> methods. Differences between the non-BO and BO energies are shown as  $\Delta$  (in mhartree). Differences from the total energy and  $\Delta$  calculated by the free-ICI method are shown in parentheses (in mhartree).

|                  | EC-NOMO/HF            | MO/HF                 | $\Delta$         | Free-ICI <sup>4</sup> |            |          |
|------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|------------|----------|
|                  |                       |                       |                  | Non-BO                | BO         | $\Delta$ |
| H <sup>-</sup>   | -0.481481 ( 45.965 )  | -0.481762 ( 45.989 )  | 0.282 ( -0.023 ) | -0.527446             | -0.527751  | 0.305    |
| He               | -2.861235 ( 42.070 )  | -2.861627 ( 42.097 )  | 0.392 ( -0.028 ) | -2.903305             | -2.903724  | 0.420    |
| Li <sup>+</sup>  | -7.235846 ( 43.476 )  | -7.236411 ( 43.502 )  | 0.566 ( -0.026 ) | -7.279322             | -7.279913  | 0.592    |
| Be <sup>2+</sup> | -13.610464 ( 44.245 ) | -13.611293 ( 44.273 ) | 0.829 ( -0.028 ) | -13.654709            | -13.655566 | 0.857    |
| B <sup>3+</sup>  | -21.985125 ( 44.721 ) | -21.986221 ( 44.751 ) | 1.096 ( -0.030 ) | -22.029846            | -22.030972 | 1.126    |
| C <sup>4+</sup>  | -32.359693 ( 45.041 ) | -32.361173 ( 45.074 ) | 1.480 ( -0.033 ) | -32.404733            | -32.406247 | 1.513    |
| N <sup>5+</sup>  | -44.734382 ( 45.276 ) | -44.736135 ( 45.310 ) | 1.753 ( -0.034 ) | -44.779658            | -44.781445 | 1.787    |
| O <sup>6+</sup>  | -59.109075 ( 45.458 ) | -59.111103 ( 45.492 ) | 2.028 ( -0.034 ) | -59.154533            | -59.156595 | 2.062    |
| F <sup>7+</sup>  | -75.483897 ( 45.603 ) | -75.486077 ( 45.635 ) | 2.180 ( -0.033 ) | -75.529500            | -75.531712 | 2.213    |
| Ne <sup>8+</sup> | -93.858476 ( 45.720 ) | -93.861052 ( 45.755 ) | 2.576 ( -0.035 ) | -93.904196            | -93.906807 | 2.611    |

Basis sets : cc-pV5Z (electrons), 1s (nuclei).

<sup>1</sup>H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86**, 511 (2002). <sup>2</sup>H. Nakai and K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1119 (2003). <sup>3</sup>H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, and S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **123**, 164101 (2005). <sup>4</sup>H. Nakashima and H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128**, 154107 (2007). <sup>5</sup>M. Hoshino and H. Nakai, *in preparation*.