

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
：二電子積分の求積法

(早大先進理工¹, 日産化学工業(株)²) 西澤宏晃¹, 星野稔², 今村穰¹, 中井浩巳¹

【緒言】

当研究室では、電子と原子核の波動関数を同時に求めることができる *ab initio* nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) 法の開発を行ってきた [1–6]。これまでに原子核の量子効果が重要となるさまざまな系に対して適用し、成功を収めてきている。しかし、この手法では電子が原子核に追従するという効果を効率的に取り込むことができなかった。そこで、より定量的な量子効果の取り扱いが可能な電子と核の相関をあらわに考慮した EC-NOMO 法の開発を行った。EC-NOMO 法では電子軌道に原子核の座標を含めており、電子 - 核の相関があらわに取り入れられる表式となっている。電子軌道に原子核の座標を含めたことにより、電子 - 電子、電子 - 核の積分は従来の積分に比べ複雑なものとなっている。本発表では、この EC-NOMO 法において特有に現れる積分の求積法に関して述べる。さらに、この手法をいくつかの系に対して適用する。

【理論】

EC-NOMO 法では原子核、電子の軌道はガウス型基底関数の線形結合で表される。すなわち、

$$\varphi_I = \sum_{\mu} C_{\mu I}^n \chi_{\mu}^n \quad (1)$$

$$\varphi_i = \sum_I \sum_{\mu \in I} C_{\mu i}^e \chi_{\mu}^e \quad (2)$$

である。ここで、

$$\chi_{\mu}^n = \sum_{\nu} d_{\mu\nu}^n (X_I - X_I^0)^{l_{\mu}^n} (Y_I - Y_I^0)^{m_{\mu}^n} (Z_I - Z_I^0)^{n_{\mu}^n} \exp \left[-\alpha_{\mu\nu}^n (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I^0)^2 \right] \quad (3)$$

$$\chi_{\mu \in I}^e = \sum_{\nu} d_{\mu\nu}^e (x - X_I)^{l_{\mu}^e} (y - Y_I)^{m_{\mu}^e} (z - Z_I)^{n_{\mu}^e} \exp \left[-\alpha_{\mu\nu}^e (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)^2 \right] \quad (4)$$

と表される。 $\chi_{\mu \in I}^e$ は μ が I 番目の原子核の属する電子基底関数であるということを示す。従来の NOMO 法との違いは (4) 式において電子の基底関数に原子核の座標が含まれる点である。この基底関数の下で全エネルギーを求めると、2 体の項として、

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{I,J,K,L} \sum_{\mu_I^e, \nu_I^e} \sum_{\mu_J^e, \nu_J^e} \sum_{\mu_K^e, \nu_K^e} \sum_{\mu_L^e, \nu_L^e} \sum_{\mu^e \in I} \sum_{\nu^e \in J} \sum_{\lambda^e \in K} \sum_{\sigma^e \in L} P_{\mu_I^e \nu_I^e}^n P_{\mu_J^e \nu_J^e}^n P_{\mu_K^e \nu_K^e}^n P_{\mu_L^e \nu_L^e}^n P_{\mu^e \nu^e}^e P_{\lambda^e \sigma^e}^e \langle \chi_{\mu_I^e}^n \chi_{\mu_J^e}^n \chi_{\mu_K^e}^n \chi_{\mu_L^e}^n | \langle \chi_{\mu^e} \chi_{\lambda^e} | \chi_{\nu^e} \chi_{\sigma^e} \rangle_e | \chi_{\nu_I^e}^n \chi_{\nu_J^e}^n \chi_{\nu_K^e}^n \chi_{\nu_L^e}^n \rangle_n \quad (5)$$

$$E_{en} = \frac{1}{2} \sum_{I,J,K} \sum_{\mu_I^e, \nu_I^e} \sum_{\mu_J^e, \nu_J^e} \sum_{\mu_K^e, \nu_K^e} \sum_{\mu^e \in I} \sum_{\nu^e \in J} P_{\mu_I^e \nu_I^e}^n P_{\mu_J^e \nu_J^e}^n P_{\mu_K^e \nu_K^e}^n P_{\mu^e \nu^e}^e \left\langle \chi_{\mu_I^e}^n \chi_{\mu_J^e}^n \chi_{\mu_K^e}^n \left| \left\langle \chi_{\mu^e} \left| \frac{-Z_K}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_K|} \right| \chi_{\nu^e} \right\rangle_e \right| \chi_{\nu_I^e}^n \chi_{\nu_J^e}^n \chi_{\nu_K^e}^n \right\rangle_n \quad (6)$$

$$E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I,J} \sum_{\mu^n, \nu^n} \sum_{\lambda^n, \sigma^n} P_{\mu^n \nu^n}^n P_{\lambda^n \sigma^n}^n \langle \chi_{\mu^n}^n \chi_{\lambda^n}^n | \chi_{\nu^n}^n \chi_{\sigma^n}^n \rangle_n \quad (7)$$

の積分を求めなければならない。ここで $\langle \rangle_n$, $\langle \rangle_e$ はそれぞれ原子核座標、電子座標で積分することを意味する。核 - 核間の積分は従来法と同じであるが、電子 - 電子、電子 - 核間の積分は原子核の座標

が含まれた形で電子座標の積分を行う必要がある。電子間相互作用の演算子 r_{12}^{-1} を Laplace 変換形式で表すことで、電子 - 電子積分は一般に次のように変形できる。

$$I = 2\pi^{-1/2} \int_0^\infty du I_x I_y I_z \quad (8)$$

ここで、

$$I_x = \iiint_{-\infty}^{\infty} dX_I dX_J dX_K dX_L \iint_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \\ (x_1 - X_I)^{l_\mu} (x_1 - X_J)^{l_\nu} (x_2 - X_K)^{l_\lambda} (x_2 - X_L)^{l_\sigma} \prod_M (X_M - X_M^0)^{l_M^n} \\ \times \exp \left[-\zeta_{r_1} (x_1 - X_{r_1})^2 - \zeta_{r_2} (x_2 - X_{r_2})^2 - \sum_M \zeta_{R_M} (X_M - X_{R_M})^2 - F_x \right] \quad (9)$$

である。また、電子 - 核積分に関しても同様に考えることで、(9) 式と同じ形にすることが可能である。本研究ではこの積分を電子座標の積分に対しては Rys 求積法 [7] を、原子核座標の積分に対しては Gauss-Hermite 積分を用いることで求める。

【結果】

Table 1 に電子 - 核間の積分が必要となる 2 核 1 電子系の EC-NOMO 法による計算結果を示す。比較として、TRC-, TF-, および TRF-NOMO 法 [1,3,5] の結果も示した。電子の基底関数は cc-pVTZ primitive とし、原子核の基底関数は TRC-, TF-, TRF-NOMO 法では 5s5p5d, EC-NOMO 法では 3s3p とした。TRF-NOMO 法では厳密解とほぼ一致する ECG 法と 14.0 mhartree の差があったのに対して、EC-NOMO 法では 2.7 mhartree と大幅な改善が得られた。D₂⁺, T₂⁺ でも EC-NOMO 法では最も低いエネルギーを与えた。また、Table 2 にはゼロ点振動数を示した。括弧内には実験値からの差を示している。TRC-NOMO 法では、並進・回転の混入のためかなり過大評価し、定性的にも正しくない結果であることがわかる。TF および TRF-NOMO 法では、それぞれ並進、並進・回転の混入を取り除くことで過大評価をかなり改善は見られるものの、実験値との隔たりは大きい。一方、本研究の EC-NOMO 法では、大幅に改善され実験値とまずまずよい一致を示した。今後、核の基底関数を大きくすることで更なる改善が期待される。

Table 1. TRC-, TF-, TRF-NOMO 法, EC-NOMO 法, ECG 法による全エネルギー [hartree]

	TRC-NOMO	TF-NOMO	TRF-NOMO	EC-NOMO	ECG
H ₂ ⁺	-0.549315	-0.563402	-0.583128	-0.594427	-0.597139
D ₂ ⁺	-0.563401	-0.573937	-0.588568	-0.596850	-
T ₂ ⁺	-0.569919	-0.578780	-0.591030	-0.597900	-

Table 2. TRC-, TF-, TRF-NOMO 法, EC-NOMO 法によるゼロ点振動数 [cm⁻¹]

	TRC-NOMO		TF-NOMO		TRF-NOMO		EC-NOMO		Exptl.
H ₂ ⁺	11623	(10479)	8531	(7387)	4202	(3058)	1722	(578)	1144
D ₂ ⁺	8531	(7742)	6219	(5430)	3008	(2219)	1190	(401)	789
T ₂ ⁺	7101	(6438)	5156	(4493)	2468	(1805)	960	(297)	663

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **290** (1998) 437.
- [2] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.*, **345** (2001) 118.
- [3] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **86** (2002) 511.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1119.
- [5] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 164101.
- [6] K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **421** (2006) 72.
- [7] M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 111.