

2P103 相対論的モデル内殻ポテンシャルに基づく 解析的エネルギー二次微分コードの開発とその応用

(お茶大アカデミック・プロダクション)

○森 寛敏

E-mail: mori.hirotochi@ocha.ac.jp

§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、しばしば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。本研究室では、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)」[1] の拡張開発を行ってきた。2007 年に MCP の解析的エネルギー一次微分法を開発、量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS [2] 上で公開したが、今回、新たに MCP の解析的二次微分法を開発し、より効率よい振動解析計算・反応解析計算に対応したので報告する。

§2. 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法

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。

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

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

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

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) 式の解析的二次微分形式を導出し、量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS へのインプリメントを行った。これにより、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 法の反応系への応用が可能になった。

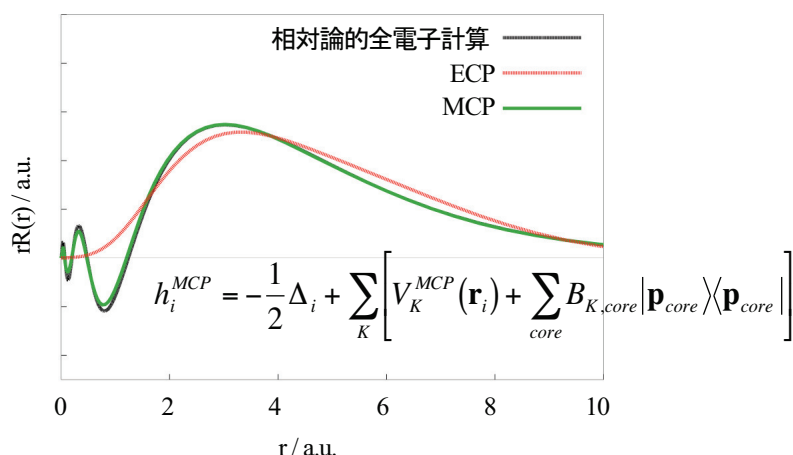
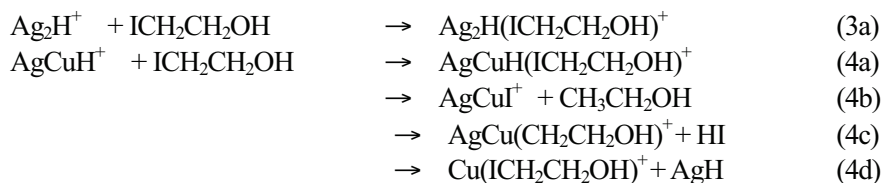


図 1 相対論的 MCP 法と従来の ECP 法との違い：Tl 原子の 6s 軌道の例：
 (相対論的全電子計算：Cowan-Griffin Hartree-Fock・ECP：SBKJC・MCP：MCP-dzp [3])

§ 3. 応用計算：(例) Cu ドープ Ag(110) 表面が触媒する有機化学反応の反応機構解析

Au(110) 表面は、有機分子を吸着し様々な化学反応を誘起する触媒場となるが、Cu をドープすることで、その触媒特性が数倍になる。近年、O'Hare らは、その触媒能向上機構解明に、分光学的アプローチを行った。彼らは、Ag(110) 表面と類似した触媒反応 (下式 4a-d) を示す AgCuH^+ を $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ と気相極低温条件中で反応させ、質量スペクトルを測定、単なる分子吸着反応 (4a) の他に、3つの異なる反応経路 (4b-d) が存在することを突き止めた [3]。同様に Ag_2H^+ についても実験を行い、 Ag_2H^+ は反応活性でないことも示している (経路 (3a))。本研究では、MCP 法と CR-CCSD(T)_L/MP2 を連動し、O'Hare らが示した AgCuH^+ と Ag_2H^+ の触媒能特性の違いが何に起因するのか？その原因解明を試みた。



【結果】 図 2 に AgCuH^+ の反応経路 (4b) (左) および Ag_2H^+ の場合の対応する仮想的反応経路 (右) に沿って描いた反応プロファイルを示す。MP2, CR-CCSD(T)_L いずれのレベルにおいても、 AgCuH^+ の場合は反応がバリアレスに起こること、 Ag_2H^+ の場合は反応経路途中の遷移状態において、反応物よりもエネルギーが不安定であり、極低温では反応が進行しないことが示されている。反応経路 (c,d) についても、同様な議論が成り立つことが示された。発表当日は、反応に関わる構造/電子構造を比較し、二つの化学種の反応の違いを詳細に議論する。

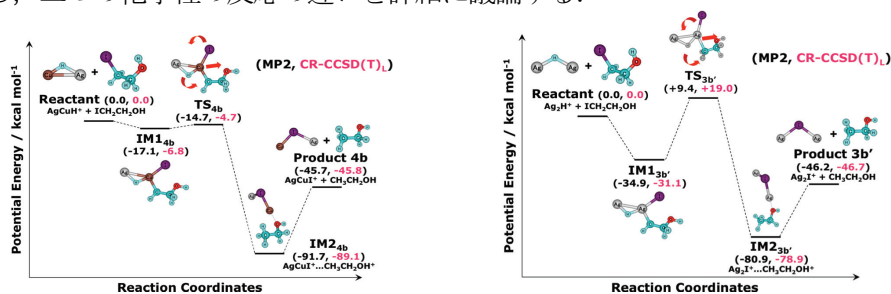


図 2 (左) AgCuH^+ / (右) Ag_2H^+ による ヨウ化メタノールからの脱ヨウ素過程

【参考文献】 [1] (a) E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104-1-8 (2005)., [2] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993)., [3] private communication