

あらわに相関を考慮した原子核・電子軌道 (ECG-NOMO) 理論の開発 (2)

(早大先進理工¹, 早大理工研²) ○ 西澤宏晃¹, 今村穰¹, 中井浩巳^{1,2}

【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 NOMO 法を適用し成功を取ってきている [7–9]。しかしこの手法では、電子と原子核の座標が独立しているため、電子と原子核の相関を効率的に取り込むことができなかった。そこで、より定量的に量子効果を取り扱うために電子と原子核の相関をあらわに考慮した explicitly correlated Gaussian-(ECG-)NOMO 法の開発を行った。昨年分子科学討論会では 1 電子、2 電子原子、 H_2^+ 、 H_2 分子とその同位体などの分子に対して適用し、報告を行った。

しかし現在、ECG-NOMO 法では電子数が増加するにつれ全エネルギーが Born-Oppenheimer (BO) 近似で得られるそれより低くなるという問題がある。例として ECG-NOMO 法、NOMO 法、MO 法をいくつかの分子に対して適用した結果を Table 1 に示した。括弧内には MO/HF 法との差を cm^{-1} 単位で示している。電子基底関数は 6-31G**, 原子核基底関数は ECG-NOMO 法では 3s, NOMO 法では 5s5p5d とし、構造は MO/HF で最適化したものを用いた。ECG-NOMO 法により得られた結果は、NOMO 法に比べて高精度にゼロ点エネルギーを求めることに成功している。しかし、表からも分かるように C_2 、 N_2 分子の重原子がかかわる計算では MO/HF で得られる全エネルギーを下回る。水素移動など軽原子のみを量子論的に取り扱う計算では先に述べた問題は生じないが、振動状態などすべての原子核を量子論的に取り扱う場合には無視することができない。本研究ではこの問題を解決するために原因の究明を行い、その解決を行う。

Table 1. 各分子における ECG-NOMO/HF, NOMO/HF, MO/HF の全エネルギー [hartree]

	ECG-NOMO/HF	NOMO/HF	MO/HF	Exptl. [cm^{-1}]
H_2	-1.104865 (5809)	-1.048121 (18263)	-1.131334	2205
LiH	-7.974485 (1504)	-7.779987 (44191)	-7.981340	1406
Li_2	-14.864218 (594)	-14.538601 (72058)	-14.866925	176
B_2	-48.885485 (2335)	-48.188919 (155214)	-48.896126	526
C_2	-75.395106 (-3529)	-74.295616 (237781)	-75.379028	927
N_2	-108.947445 (-767)	-107.566035 (302417)	-108.943949	1179
N_2^{*1}	-108.853905	-	-108.868005	-

*1) 電子基底 : 6-31G

【ECG-NOMO 法の検証】

問題の原因を究明するために、 N_2 分子を対象とし検証を行った。Table 1 に示したように、電子の基底関数が 6-31G のときは N_2 分子でも全エネルギーが MO/HF のそれを下回らないことが分かっている。そこで 6-31G, 6-31G** の各電子基底において原子核の exponent (以降 γ とする) を変えたときの振る舞いを調べた。簡単のために原子核の質量を十分に重くし、原子核基底は 1s, 原子核間距離は 1.08 Å とした。結果を Fig. 1 に示す。図中の点線は MO/HF で得られる全エネルギーを表している。電子基底が 6-31G のときは Fig. 1(a) に示すように、常に BO よりエネルギーが高く、 γ が大きくなるにつれ BO に近づくという正しい描像となっている。それに対して、電子基底が 6-31G** のときは Fig. 1(b) に示すように、 γ が 10.0 付近でエネルギーが下がり始め、 γ が充分大きい (BO と一致) するときよりも低いエネルギーを与えた。

このような結果になる原因を調べるために、Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \hat{T}^e + \hat{T}^n + \hat{V}^{en} + \hat{V}^{ee} + \hat{V}^{nn} \quad (1)$$

の成分ごとに分けて調べた。質量が十分に大きいので \hat{T}^n による項はほぼゼロであり、 \hat{V}^{nn} による項は寄与が小さいので無視した。また γ が充分大きいところでは MO/HF の結果と一致するので、MO/HF で得られる値を基準として結果を Fig. 2 に示す (diff. = $E(\gamma) - E(\text{MO/HF})$)。Fig. 2 から分かるように 6-31G、6-31G**での違いは以下のような点がある。

- 核一電子項 (V_{e-n}) の安定化が 6-31G**の方が小さく、また 6-31G より大きい γ で安定化している。
- $\gamma < 10.0$ で電子の運動エネルギー項 (T_e) の振る舞いが大きく異なっている。

このような点が BO 近似の全エネルギーを下回る原因となっていると考えられる。しかし Fig. 1 から分かるように、 N_2 分子においても γ が大きい領域では妥当な結果が得られることが確認されており、このような基底関数を使うことも解決策の 1 つである。より一般的な解決法に関しては当日報告する。

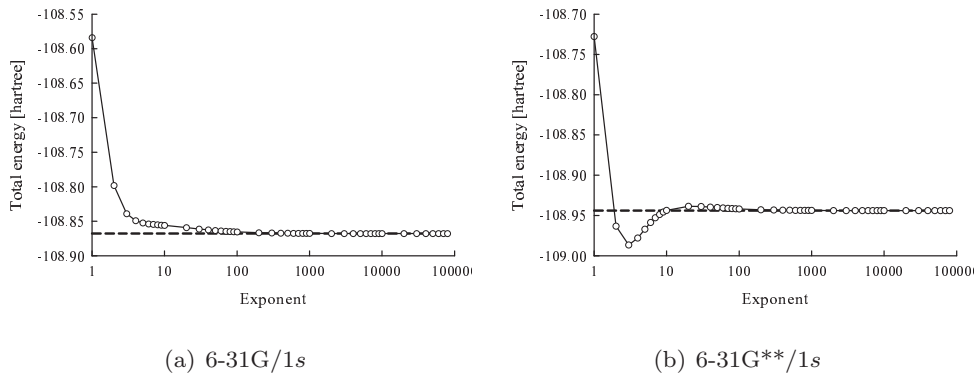


Fig. 1. N_2 分子の全エネルギーの γ 依存性

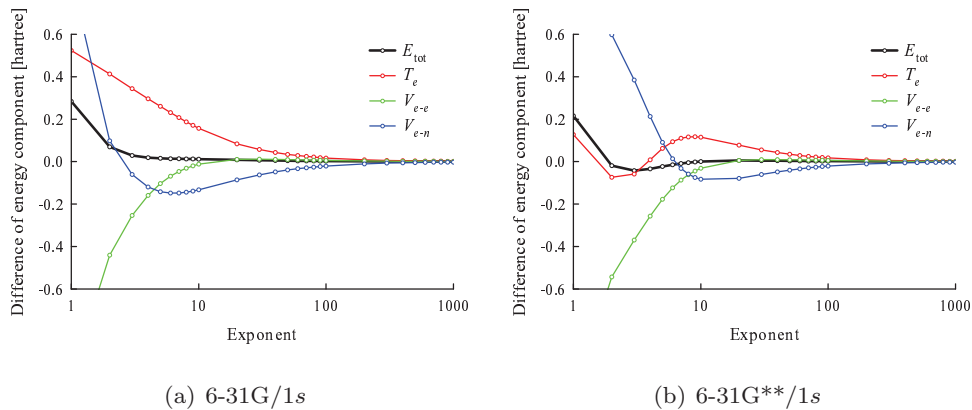


Fig. 2. N_2 分子のエネルギー成分の γ 依存性

- [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] K. Sodeyama, H. Nishizawa, M. Hoshino, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **433** (2007) 409.
- [8] H. Nakai, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, and M. Hoshino, *Mol. Phys.*, **105** (2007) 2649.
- [9] Y. Imamura, H. Kiryu, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **29** (2008) 735.