

(東北大院工) ○島崎智実、久保百司

t-shimazaki@rift.mech.tohoku.ac.jp

近年、コンピュータ速度の向上によって分子のみならず固体や液体溶媒等の凝集系について第一原理計算法やそれに基づいた動力学の研究が幅広く行われるようになってきている。我々は Gaussian & Fourier Transform (GFT) 法に基づいた第一原理量子化学計算を用いて、固体や液体の性質についてこれまで議論を行ってきた[1, 2]。最近では、常温常圧下で水溶媒について第一原理分子動力学計算を行った。結果、シミュレーションと実験で得られる水の構造を比較したところ、計算の方が酸素-酸素間の動径分布関数(RDF)が大きくでるという結果になった[2]。これは計算では実験と比較して水溶媒の構造が硬いことを意味している。この原因については現在議論されており、第一原理法の計算条件による影響である可能性は否定できないものの、水素の量子効果が大きな要因の1つとして考えられる[2]。そこで、我々は凝集系のような比較的大規模な系においても水素量子効果を第一原理計算に取り込むことを目的に手法開発に取り組んだ。そこで注目したのは、MC_MO 法に代表されるような非 Born-Oppenheimer (BO) 理論である[3]。我々の手法はこのような非 BO 理論の流れの1つと考えられるが、高速化のために核波動関数として 1s のみを考慮することとし、さらに核の強い局在性のために、核波動関数間の交換相互作用を無視した。しかしながら、このような近似を行ったとしても、核波動関数と電子波動関数との相互作用は考慮されており、MC_MO 法によってより精度の高い計算と比較しても我々が採用した近似は比較的有効に働くと考えられる[3]。このような近似の是非については今度の研究を待つ必要はあるものの、弱い水素の量子効果を第一原理計算に充分に取り込むことが可能であると考えられる。我々が採用した近似の範囲内では、古典と量子核との相互作用の差は次の式で示される短距離の Coulomb 的なポテンシャルで表すことができる。

$$+Z \sum_{\mu=1}^{N_q} \int \chi_{\alpha}^e(\mathbf{r}) \chi_{\beta}^e(\mathbf{r}) \frac{\text{erfc}(\sqrt{2g_{\mu}} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|} d\mathbf{r} \quad (1)$$

上のポテンシャルは短距離であるために適切なカットオフを採用することにより、高速に計算が可能である。一方、上式中の g_{μ} は核波動関数の広がりを表しており、変分的に求める必要があるが、我々は近似として次の式を求めた

$$g_{\mu} = \left(\frac{\pi M Z}{3} \rho_e(\mathbf{R}_{\mu}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

上式は高速計算や変分法の initial-guess に用いるのに有効であるだけでなく、弱い水素量子効果の物理的・化学的特性を理解する上でも重要である。研究の詳細は当日に発表する。

[1] T. Shimazaki and Y. Asai, *J. Chem. Theory & Comp.*, 5, 136, (2009).

[2] T. Shimazaki and M. Kubo., *Chem. Phys. Lett.*, 503, 316, (2011).

[3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quan. Chem.*, 109, 2677, (2009).