

2E03

電子-核相関のための相関汎関数の開発
(岐阜大工¹, 山梨大燃研², 横浜市大・生命ナノ³)

○宇田川 太郎¹, 常田 貴夫², 立川 仁典³

Electron-nucleus correlation functional for multicomponent density functional theory

(Gifu Univ.¹, Univ. Yamanashi², Yokohama City Univ.³)

○Taro Udagawa¹, Takao Tsuneda², Masanori Tachikawa³

【緒言】 水素原子は多種多様な系に含まれており、水素結合を介して分子構造や物性、さらにはタンパク質の高次構造など、非常に幅広い分野で重要な役割を果たす原子である。また、水素原子は最も軽い原子核を持つ原子であるため、原子核自身の量子効果が最も顕著である。この原子核の揺らぎは、Born-Oppenheimer 近似に基づく従来の量子化学計算だけでは直接的には考慮されない。我々は、分子軌道概念をプロトンのような軽い粒子にまで拡張した、多成分分子軌道(Multi-component MO: MC_MO)法を開発してきた[1]。多成分理論では、軽い原子核をも量子的に取り扱うため、定量性向上のためには従来の電子同士の相関(電子-電子相関)のみならず、電子と量子的に取り扱った原子核との間の相関効果(電子-核相関)をも評価する必要がある。そこで我々は近年、この多体効果を効率良く評価するために、多成分密度汎関数理論(Multi-component density functional theory: MC_DFT)法を開発してきた[2]。MC_DFT 法は、1982年の Capitani, Parr らによる研究[3]を始めに、これまでに様々な研究例が報告されている。MC_DFT 法において、電子-電子相関はこれまでに報告されている LYP や OP などの確立された従来の電子相関汎関数により評価可能である。一方で電子-核相関に関しては、これまでにいくつかの相関汎関数が開発されてきた[4]ものの、物理的意味付けが充分ではなく、未だ汎用的な汎関数が定着していない。そこで本研究では、Colle-Salvetti(CS)型の相関因子[5]の物理的意味付けを再考して拡張し、効率的かつ定量的な電子-核相関汎関数を開発した[6]。

【理論】 本研究で用いた電子-核相関に拡張した CS 因子は、核電荷 Z_n を用いて次式で表される。

$$\phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n) = \exp(-\beta_{\text{en}}^2 r^2) \left\{ 1 - \Phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_n) \left[1 - Z_n r + \frac{1}{2} Z_n^2 r^2 - \frac{1}{6} Z_n^3 r^3 \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{r}_i と \mathbf{r}_n は電子とそれが属する核の座標ベクトルであり、 $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|$ である。(1)式は電子-核カスプ条件を満たすうえ、右辺最終項を3次まで展開しており、オリジナルのCS因子よりも有効領域が大きい。相関領域の大きさを決定づける β_{en} については、多成分量子モンテカルロ法による最適化 Jastrow 因子において電子相関とともに電子-核相関も大きくなることを根拠に、電子-核相関孔と電子相関孔の電子排除体積が比例すると仮定し、次式を得た。

$$\beta_{\text{en}} = q_{\text{en}} \left(\frac{1}{\rho_{\alpha}^{1/3} K_{\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta}^{1/3} K_{\beta}} \right)^{-1} \quad (2)$$

ただし、 K_{σ} は交換エネルギー $E_x \equiv -(1/2) \sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{r} \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}$ で定義され、 q_{en} はパラメータである。

【計算方法】 電子交換相関汎関数には Becke 交換+OP 相関汎関数 (BOP) を、電子の基底関数には 6-31G を用いた。核基底関数には s, p, d 型 Gauss 型関数を 1 つずつ使い、軌道指数を最適化した。なお本研究では、水素原子核のみを量的に取り扱った。H₂, HeH⁺, LiH の各分子に対して、BOP/6-31G による最適化構造における零点補正エネルギーと、MC_BOP + 電子-核相関エネルギーとの誤差が最も小さくなるようにパラメータ q_{ep} をフィッティングした。開発した汎関数のエネルギー再現性を評価するため、H 原子を含むさまざまな分子のエネルギーを計算した。

【結果】 表に、種々の水素原子を含んだ系に対する零点補正した BOP/6-31G エネルギー [hartree]、MCBOP エネルギーと電子-プロトン相関エネルギーの和 [hartree]、およびそれらの差 [millihartree] を示した。表より、平均絶対誤差は 2.8 millihartree と、本研究で開発した相関汎関数が良い精度で電子-核相関エネルギーを評価できていることがわかる。

TABLE. BOPエネルギーと零点振動エネルギーの和 [hartree]、MCBOPエネルギーと電子-相関エネルギーの和 [hartree]およびそれらの差 [millihartree/proton]

	H ₂							HeH ⁺
$E^{\text{BOP}} + E^{\text{ZPE}}$	-1.16148							-2.96621
$E^{\text{MCBOP}} + E^{\text{EPC}}$	-1.16130							-2.97605
E^{Dev}	0.1							-9.8
	LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	FH	NeH ⁺
$E^{\text{BOP}} + E^{\text{ZPE}}$	-8.07197	-15.88387	-26.55590	-40.43552	-56.47276	-76.34735	-100.37958	-128.95422
$E^{\text{MCBOP}} + E^{\text{EPC}}$	-8.06673	-15.87819	-26.55287	-40.44337	-56.47904	-76.35237	-100.38158	-128.95672
E^{Dev}	5.2	2.8	1.0	-2.0	-2.1	-2.5	-2.0	-2.5
	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	ArH ⁺
$E^{\text{BOP}} + E^{\text{ZPE}}$	-162.82428	-201.19665	-244.12415	-291.76988	-343.03396	-399.29519	-460.72476	-527.58919
$E^{\text{MCBOP}} + E^{\text{EPC}}$	-162.81851	-201.18783	-244.11501	-291.76319	-343.03200	-399.29530	-460.72569	-527.59295
E^{Dev}	5.8	4.4	3.0	1.7	0.7	-0.1	-0.9	-3.8

本研究で開発した電子-核相関汎関数は、経験的なパラメータを一切用いていないため、電子と他の原子核との間の相関汎関数への拡張は容易である。当日は、同位体原子である重水素および三重水素に対する電子-重水素および電子-三重水素相関汎関数に関する結果も発表する予定である。

Reference [1] T. Udagawa, M. Tachikawa, *Progress in Quantum Chemistry Research*, 123-162 (2007). [2] T. Udagawa, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 125, 244105 (2006). [3] J. F. Capitani, *J. Chem. Phys.*, 76, 568 (1982). [4] Y. Imamura, H. Kiryu, H. Nakai, *J. Comp. Chem.*, 29, 735 (2008). [5] R. Colle, O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta*, 37, 329 (1975). [6] T. Udagawa, T. Tsuneda, M. Tachikawa, *Phys. Rev. A*, 89, 052519 (2014).