

【序】我々はこれまで、Born-Oppenheimer (BO) 近似に基づかず、電子および原子核の波動関数を同時に求めることのできる *ab initio* NOMO 法[1-4]の開発を行ってきた。NOMO 法は原子核も量子論的に扱っているため、原子核の運動エネルギー項が存在する。原子核の運動には並進、回転、振動が含まれている。Gauss 基底は局所的な関数であるため並進および回転の空間を張るのは困難である。したがって、並進および回転運動を分離することによって、Gauss 基底を用いて原子核の運動を精度良く記述することができる。これまでの研究で並進運動を分離した NOMO (*tf*-NOMO) 法の開発を行った[2]。原子に対する *tf*-NOMO 法の計算では従来の BO 近似に基づく分子軌道法による計算結果との一致が得られた。しかし、多原子分子になると回転運動が含まれるため、並進運動の分離のみでは不十分であった。そこで本研究では、NOMO 法における回転運動の取り扱いについて考察し、並進および回転運動を分離する方法を開発した。この方法を用いて得られた結果から、その妥当性について検証する。

【理論】 Cartesian座標系で表した角運動量演算子は式(1)のようになる。Cartesian座標系における x, y, z 軸を対象分子の慣性主軸になるように座標変換すると、分子の回転演算子は式(2)のように表される。 $\hat{L}_\alpha(\mathbf{x}), I_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) は、それぞれ角運動量演算子 $\hat{L}(\mathbf{x})$ の慣性主軸成分、主軸慣性モーメントを表している。

$$\hat{L}(\mathbf{x}) = \frac{1}{i} \sum_i^N \mathbf{x}_i \times \nabla_i \quad (1)$$

$$\hat{T}_{rotation}(\mathbf{x}) = \frac{\hat{L}_x(\mathbf{x})^2}{2I_x} + \frac{\hat{L}_y(\mathbf{x})^2}{2I_y} + \frac{\hat{L}_z(\mathbf{x})^2}{2I_z} \quad (2)$$

$$\hat{T}_G(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2M_T} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{M_T} \sum_{i < j}^N \nabla_i \cdot \nabla_j \quad (3)$$

回転演算子および重心の並進演算子(式(3), M_T は全質量)を non-BO Hamiltonian から引くことによって、並進および回転を分離した non-BO Hamiltonian を導出した。これより、一体近似のもとで電子および原子核の波動関数を求める translation and rotation free NOMO/HF (*trf*-NOMO/HF) 法の導出を行った。電子および原子核に対する Fock 演算子 \hat{f}_e, \hat{f}_n は以下のようになる。

$$\hat{f}_e = -\sum_e \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{M_T} \right) \nabla_e^2(\mathbf{x}_e) - \left(\frac{\hat{L}_x(\mathbf{x}_e)^2}{2I_x} + \frac{\hat{L}_y(\mathbf{x}_e)^2}{2I_y} + \frac{\hat{L}_z(\mathbf{x}_e)^2}{2I_z} \right) + \sum_I^{elec} (\hat{J}_I - \hat{K}_I) + \sum_I^{nuc} \hat{J}_I \quad (4)$$

$$\hat{f}_n = -\sum_n \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_n} - \frac{1}{M_T} \right) \nabla_n^2(\mathbf{x}_n) - \left(\frac{\hat{L}_x(\mathbf{x}_n)^2}{2I_x} + \frac{\hat{L}_y(\mathbf{x}_n)^2}{2I_y} + \frac{\hat{L}_z(\mathbf{x}_n)^2}{2I_z} \right) + \sum_I^{nuc} (\hat{J}_I + \hat{K}_I) + \sum_I^{elec} \hat{J}_I \quad (5)$$

\hat{J}, \hat{K} はそれぞれ、クーロン、交換項を表している。ここで Gauss 関数の基底関数中心 $\mathbf{x}_i^0 = (x_i^0, y_i^0, z_i^0)$ を導入し、それからの変位を $\Delta \mathbf{x}_i = (\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i)$ とすると、 i 番目の粒子の座標は式(6)ようになる。また、慣性モーメントを式(7)のように表し、式(8)のように Taylor 展開を行う。ただし、 $I_\alpha^0, \Delta I_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) は、それぞれ基底関数中心から見積もった慣性モーメント、 I_α^0 からの変位である。式(6), (8)における第 1 項目までの近似が剛体回転子近似に対応する。この近似における回転が純回転である。本研究では第 1 項および第 2 項までで近似した場合の計算を行い、その妥当性の検証を行った。

また、*trf*-NOMO/HF 法で得られた波動関数を参照関数として多体摂動論 (MBPT) を適用することにより、並進および回転を分離した *trf*-NOMO/MBPTn 法の開発を行った。

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i^0 + \Delta \mathbf{x}_i \quad (6)$$

動関数を参照関数として多体摂動論 $I_\alpha = I_\alpha^0 + \Delta I_\alpha$ ($\alpha = x, y, z$) (7)

(MBPT) を適用することにより、並進および回転を分離した *trf*-NOMO/MBPTn $\frac{1}{I_\alpha} = \frac{1}{I_\alpha^0} \cdot \left(1 - \frac{\Delta I_\alpha}{I_\alpha^0} + \left(\frac{\Delta I_\alpha}{I_\alpha^0} \right)^2 + \dots + (-1)^n \cdot \left(\frac{\Delta I_\alpha}{I_\alpha^0} \right)^n + \dots \right)$ (8)

$$(\alpha = x, y, z)$$

【計算結果】 まず、式(6), (8)を第1項で近似し、原子核に対してのみ並進・回転を分離した場合の計算を行った。

trf-NOMO/HF による計算結果

H₂分子に対して*trf*-NOMO/HF法により、全エネルギーに対する原子核の基底関数依存を調べた (Fig. 1)。電子の基底関数には cc-pVTZのprimitive関数(5s2p1d)を用いた。Fig. 1 に示すようにd型の基底関数を用いることによって、基底状態の全エネルギーが大きく改善されることが分かった。また、原子核の基底関数は 5s5p5dで 10⁻⁵ hartreeのオーダーで収束している。Table 1 にNOMO/HFと*trf*-NOMO/HFによる基底状態の全エネルギーおよびNOMO/HFの全エネルギーからのエネルギー差を示す。対象分子はH₂, D₂, T₂である。並進・純回転を分離することによって、各分子に対してそれぞれ 0.051719, 0.037951, 0.031594 hartreeの改善が全エネルギーに対して得られた。これはNOMO/HFの全エネルギーの 3~5%となり、並進と回転を分離することの重要性を示している。

MBPT2 による計算結果

Fig. 2 は電子 核相関を取り込んだNOMO/MBPT2、*tf*-NOMO/MBPT2、*trf*-NOMO/MBPT2の全エネルギーを示す。対象分子はH₂, D₂, T₂である。全エネルギーは、並進、並進・純回転を分離することで次第に下がっている。これはH₂, D₂, T₂全ての分子に対して同じ傾向である。一方、相関エネルギーはTable 2 に示すように、Hamiltonianから並進、純回転を分離することによって電子 核相関が小さくなっている。つまり、NOMO/MBPT2 法における電子 核相関は、従来のBO近似における電子相関のような、いわゆる粒子同士の衝突で表現される動的相関の補正だけでなく、Gauss関数の直積では表現できない並進、回転の空間を補正する寄与が含まれている。

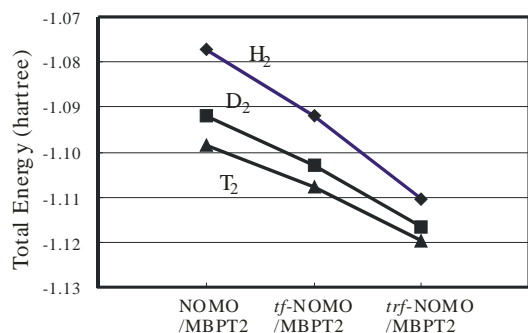


Fig. 2. Total energies calculated by MBPT2 methods.

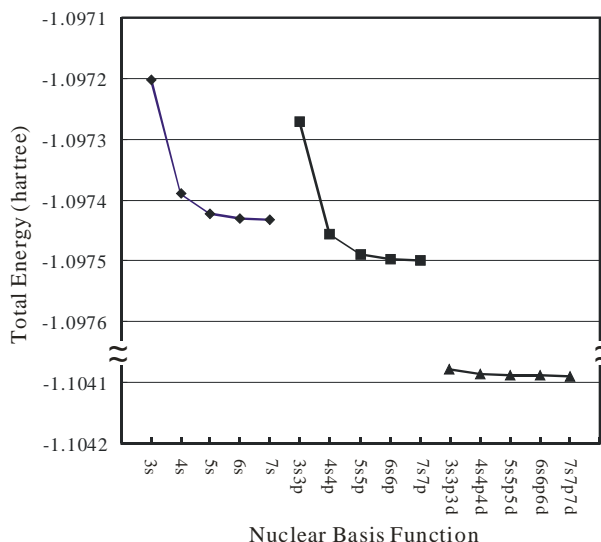


Fig. 1. Nuclear basis set dependencies for H₂ molecule.

Table 1. Total energies calculated by NOMO/HF and *trf*-NOMO/HF methods. (Differences from the total energy of NOMO/HF are shown in brackets.)

| | H ₂ | D ₂ | T ₂ |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| NOMO/HF | -1.052371 (0.000000) | -1.074233 (0.000000) | -1.084308 (0.000000) |
| <i>trf</i> -NOMO/HF | -1.104090 (-0.051719) | -1.112184 (-0.037951) | -1.115902 (-0.031594) |

Table 2. Electron-nucleus correlation energies for H₂, D₂ and T₂ calculated by NOMO/MBPT2, *tf*-NOMO/MBPT2 and *trf*-NOMO/MBPT2 methods.

| | H ₂ | D ₂ | T ₂ |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| NOMO/MBPT2 | -0.024996 | -0.017552 | -0.014293 |
| <i>tf</i> -NOMO/MBPT2 | -0.017733 | -0.012373 | -0.009980 |
| <i>trf</i> -NOMO/MBPT2 | -0.006451 | -0.004583 | -0.003809 |

[1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, and K. Iguchi, Chem. Phys. Lett., 290 (1998) 437. [2] H. Nakai, Int. J. Quantum Chem., 86 (2002) 511. [3] H. Nakai, K. Sodeyama and M. Hoshino, Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 118. [4] H. Nakai and K. Sodeyama, J. Chem. Phys., 118 (2003) 1119.