

## 第2周期原子 (Si, P, S) 核上のスピン密度計算と LPN 解析

(筑波大化) ○下堂 靖代, 守橋 健二

## [ 序 ]

ESR スペクトル測定において観測される超微細結合定数 (hfcc) は、ラジカルの電子状態を理解する上で重要な物理量であり、古くから、実験値を再現するような定量性の高い計算方法が求められている。hfcc の定量的な予測には、電子相関効果を十分に含んだ方法が不可欠であり、これは、*ab initio* 法においては、高計算コストが必要とされることを意味する。近年、hfcc は、Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、電子相関効果を含む密度汎関数理論、Kohn-Sham(KS) 法により予測される場合が多い。

しかし、第1周期原子については、これらの方法による系統的な研究は数多くなされているのに対して、第2周期原子については、*ab initio* 法およびKS法ともに、そのような報告は少ない。

本研究では、hfcc は原子核上のスピン密度を反映する物理量であることから、第2周期原子 (Si, P, S) とそれらの水素化物 (SiH, PH, SH) を対象として、UHF 法およびKS法により、各原子核上のスピン密度計算を行い、これらの結果を Liu-Parr-Nagy(LP<sub>N</sub>) 恒等式 [1] により解析した。

## [ 計算方法 ]

KS 計算は、局所密度近似 (LSDA) に、Slater 交換汎関数、VWN および PW92 相関汎関数を、一般化密度勾配近似 (GGA) には、Becke88, PBE および Gill96 交換汎関数、LYP および OP [2] 相関汎関数を採用し、これらを種々に組み合わせて行った。また、断熱パラメータ変化法 (ACM) として、以上の GGA 交換相関汎関数を用い、ACM0 [3] により計算を行った。そのエネルギー表示は、

$$E_{XC}^{ACM0} = 0.25E_X^{exact} + 0.75E_X^{DF} + E_C^{DF},$$

であり、 $E_X^{exact}$  は正確な交換エネルギー、 $E_X^{DF}$  および  $E_C^{DF}$  はそれぞれ、密度汎関数で表された交換および相関エネルギーである。原子系に Huzinaga の (17s12p)、分子系には (17s12p/8s) 非縮約基底関数系で展開したスピン密度関数から、各核上のスピン密度値を求めた。ここで、分子系の構造パラメータには、MP2/6-31G(d,p) により最適化したものを用いた。

LP<sub>N</sub> 恒等式 [1] では、核上の電荷密度を計算する4つの等価な恒等式が導かれており、そのうち、最も容易に計算が実行できる式に基づき、これまで核上のスピン密度計算に応用してきた [4]。分子系では、LP<sub>N</sub> 恒等式は多中心積分となるため、Becke の空間分割法を用い、一中心積分の和で表した。よって、原子  $X$  の核上のスピン密度  $\rho^s(\mathbf{R}_X)$  は、

$$\rho^s(\mathbf{R}_X) = -\frac{1}{4\pi} \sum_A \int w_A(\mathbf{r}) \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_X) \cdot \nabla \rho^s(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_X|^3} d\mathbf{r} = \sum_A \rho_A^s(\mathbf{R}_X), \quad (1)$$

となる. なお, この式は原子系にも適用可能である. ここで,  $\mathbf{R}_X$  は原子  $X$  の核座標であり,  $\rho^s$  および  $\nabla\rho^s$  は, それぞれ, スピン密度関数と電子座標  $\mathbf{r}$  に関するその微分である.  $w_A$  は, 原子中心  $A$  のもつフェーズセル内での重み関数である. LPN 恒等式には,  $\delta$  関数演算子の期待値を改善するような効果は期待できないが,  $\delta$  関数を作用させて求めた局所的な物理量を, 非局所的な物理量に変換する性質を利用し, 解析を行った.

### [ 結果 ]

ここでは, P 原子についての結果を示す. Table 1 に,  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  の計算結果を示した. ここで, () 内の値は, それぞれの GGA 交換相関汎関数を用いた ACM0 によるものである. Figure 1 では, 核からの距離  $r$  に対し, (1) 式の被積分関数をプロファイルすることにより, これらの計算結果を解析した. LSDA である SVWN により求めた  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  は, 負の値であり, これは, 第 1, 2 周期原子ともに, LSDA に共通の傾向である. 第 1 周期原子では, 交換汎関数に GGA を用いることにより,  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  は正の値をとる [4] のに対して, 第 2 周期原子では, Becke88 に関わらず, いずれの GGA 交換汎関数の場合も,  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  は負の値である. Table 1 から, 第 2 周期原子では, GGA 相関汎関数の選択により,  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  は定性的に異なった傾向を示すことがわかる. さらに, Figure 1 から, LYP 相関汎関数によるプロファイルは, 内殻における負の領域が, OP 相関汎関数に比べ, 深くなっており,  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  についての, LYP と OP の定性的に異なった傾向は, この核付近のスピンドensity勾配の違いに起因しているといえる. また, ACM0 による結果は, 用いた GGA 交換相関汎関数と同様の傾向を示しており,  $E_X^{exact}$  から,  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  への定性的な寄与はないといえる. したがって, KS 法による第 2 周期原子核上の性質は, GGA 相関汎関数による核付近での微妙なスピンドensity勾配の違いに支配され, その選択により定性的に異なった傾向を与える.

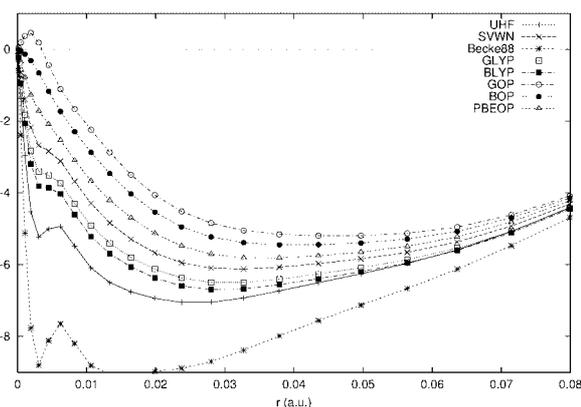


Figure 1 : Integrand of Eq.(1) for the P atom

Table 1 :  $\rho^s(\mathbf{R}_P)$  calculated with the (17s12p) basis set

| UHF     | SVWN    | Becke88 | GLYP      | BLYP      | GOP      | BOP      | PBEOP     | exptl  |
|---------|---------|---------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|--------|
| -0.1360 | -0.0542 | -0.2495 | -0.0779   | -0.0905   | 0.0346   | 0.0081   | -0.0257   | 0.0913 |
|         |         |         | (-0.0608) | (-0.0717) | (0.0537) | (0.0305) | (-0.0006) |        |

### References

- [1] S. Liu, R. G. Parr, A. Nagy, *Phys. Rev. A* **52**, 2645 (1995).
- [2] T. Tsuneda, T. Suzumura, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **110**, 10664 (1999).
- [3] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 242 (1997).
- [4] 下堂, 守橋, 分子構造討論会 4Pp002 (2003).