

高精度な non-BO 理論の開発へ向けて：TRF-NOMO 法

(早大理工) 宮本開任、星野稔、中井浩巳

【序】当研究室では電子と原子核の波動関数を同時に求める *ab initio* NOMO 法の開発を行ってきた[1-5]。これまで、1 体近似に基づいた NOMO/HF 法[2]、さらに多体効果を考慮した NOMO/MBPT,CC 法[4]を開発し、定量的に優れた non-BO 理論の開発に成功した。さらなる高精度化のためには並進・回転問題の解決が不可欠である。NOMO 法における電子・原子核の波動関数は Cartesian 座標系で表現されているため、 $3N$ 自由度(N は粒子数)の運動、電子・振動・回転・並進状態が含まれている。これまで、電子および振動状態の記述には 1 粒子 Gauss 型基底関数が有効であることを実証してきた。しかし、Gauss 型基底関数はその局所性のため、回転および並進状態の記述には適していない。NOMO 法において計算精度を向上させるためには並進・回転運動の分離を考えることは重要である。これまで、並進及び回転運動の分離した TRF-NOMO/HF 法を提案し、飛躍的な定量性の向上に成功した。さらに、Møller-Plesset(MP)摂動法に基づいた TRF-NOMO/MP n 法を提案し、多体効果を見積もった。今回は本方法を様々な分子に適用し、それらの効果を系統的に検討した。

【理論】NOMO 法の Hamiltonian および並進・回転運動の演算子はそれぞれ式(1)-(3)のように表される。これらを用いると並進・回転運動の演算子を分離した TRF-NOMO 法の Hamiltonian は、式(4)のように書かれる。ここで、回転運動演算子(3)の分母の慣性モーメント \hat{I}_α は N 体演算子であるために、これを直接用いるのは非常に困難である。そこで、平衡座標 $\mathbf{x}_\mu^0 = (x_\mu^0, y_\mu^0, z_\mu^0)$ のまわりに Taylor 展開することで、回転運動の効果を 1 体、2 体、...の演算子に分類する。特に 0 次項は剛体回転子に相当し、1 次項より振動-回転カップリングの効果が含まれる。式(5)に対して一体近似の下で変分法を適用すると、並進・回転運動を分離した TRF-NOMO/HF 方程式が導出される。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (1)$$

$$\hat{T}_T(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2M} \sum_{\mu} \nabla(\mathbf{x}_{\mu})^2 - \frac{1}{M} \sum_{\mu < \nu} \nabla(\mathbf{x}_{\mu}) \cdot \nabla(\mathbf{x}_{\nu}) \quad (2)$$

$$\hat{T}_R = \sum_{\alpha} \frac{\hat{L}_{\alpha}^2}{2\hat{I}_{\alpha}} \quad (3)$$

$$\hat{H}_{TRF} = \hat{H} - \hat{T}_T - \hat{T}_R \quad (4)$$

$$E_{TRF} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{TRF} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (5)$$

また、TRF-NOMO 法で得られた波動関数を参照関数として Møller-Plesset(MP)摂動法を適用することにより、並進および回転運動を分離した TRF-NOMO/MP n 法を導出した。

【結果と考察】図 1 は等核二原子分子における NOMO/HF 法に混入している並進・回転運動の寄与を示している。回転運動は 0 次近似である剛体回転子を用いた。 ΔE^{TF} は並進・回転の寄与を含んだ TRC-NOMO/HF 法と並進の寄与を分離した TF-NOMO/HF 法の全エネルギー差、つまり並進運動の寄与を表している。また ΔE^{RF0} は TF-NOMO/HF 法と並進・剛体回転子の寄与を分離した TRF0-NOMO/HF 法の差、つまり剛体回転子の寄与を表している。並進・剛体回転子の寄与は原子番号が増加するにつれて大きくなっていることが分かる。

さらに等核二原子分子において振動と回転運動のカップリングの寄与を評価した(表 1)。ここで回転運動の寄与を 0 次で近似したものを TRF0、1 次まで考慮したものを TRF1 とする。 ΔE は TRF1 と TRF0 の差、つまり振動と回転運動のカップリングの寄与を表している。原子番号が大きくなるにつれて振動と回転運動のカップリングの寄与が小さくなっていることが分かる。振動と回転運動のカップリングの寄与は、最大の H_2 で 0.000013 hartree と非常に小さいことがわかった。表 1 から HF レベルの計算では振動と回転運動のカップリングの寄与は非常に小さいことがわかる。

表 2 は等核二原子分子の基底状態に対する並進・回転の寄与を含んだ TRC-NOMO/HF 法、並進の寄与を分離した TF-NOMO/HF 法、並進と剛体回転子の寄与を分離した TRF-NOMO/HF 法およびそれぞれの MP2 法による全エネルギーを示す。 ΔE^{TF} , ΔE^{RF0} はそれぞれ並進運動、回転運動の寄与を表している。括弧内は相関エネルギー(電子-電子、電子-核、核-核相関の総和)を示す。TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF の順で全エネルギーは大きく改善されている。また、並進運動及び回転運動の寄与は相関エネルギーと同じオーダーで含まれていることが分かる。NOMO 法の高精度化において、並進・回転運動の分離、多体効果、共に必要不可欠であることがわかった。

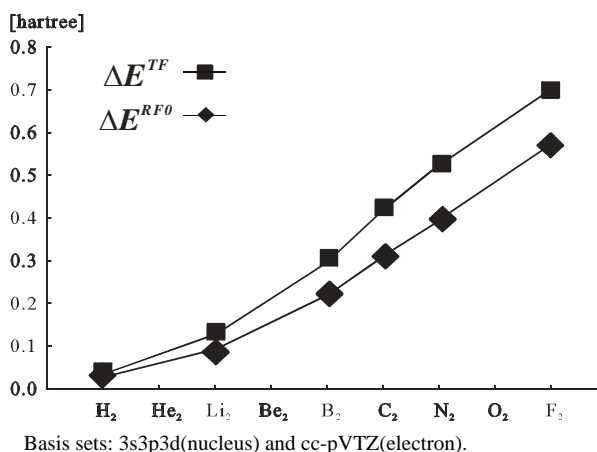


図 1. 混入している並進・回転運動のエネルギー

表 1. 等核二原子分子における振動と回転のカップリングの寄与[hartree]

	TRF0	TRF1	ΔE
H_2	-1.104019	-1.104032	0.000013
Li_2	-14.764955	-14.764956	0.000002
B_2	-48.386019	-48.386016	-0.000003
C_2	-74.419222	-74.419220	-0.000002
N_2	-107.458806	-107.458806	0.000000
F_2	-195.711954	-195.711955	0.000001

Basis sets: 3s3p3d(nucleus) and cc-pVTZ(electron).

表 2. NOMO/HF 法と NOMO/MP2 法的全エネルギー比較[hartree]

	NOMO/HF					NOMO/MP2			
	TRC	TF	ΔE^{TF}	TRF0	ΔE^{RF0}	TRC	TF	TRF0	
H_2	-1.0511	-1.0736	-0.0225	-1.1040	-0.0304	-1.1074 (-0.0563)	-1.1299 (-0.0563)	-1.1425 (-0.0385)	
Li_2	-14.5461	-14.6384	-0.0924	-14.7648	-0.1264	-14.6059 (-0.0598)	-14.7216 (-0.0831)	-14.8226 (-0.0577)	
B_2	-48.1534	-48.3728	-0.2193	-48.6699	-0.2971	-48.3831 (-0.2297)	-48.6582 (-0.2854)	-48.8881 (-0.2183)	
C_2	-74.3194	-74.6291	-0.3097	-75.0484	-0.4193	-74.7572 (-0.4378)	-75.1364 (-0.5073)	-75.4656 (-0.4172)	
N_2	-107.6050	-108.0002	-0.3951	-108.5238	-0.5236	-108.0801 (-0.4751)	-108.6882 (-0.6881)	-108.9748 (-0.4511)	
F_2	-196.7625	-197.3355	-0.5730	-198.0390	-0.7034	-197.3874 (-0.6249)	-198.1130 (-0.7774)	-198.6517 (-0.6127)	

Basis sets: 5s5p5d(nucleus) and cc-pVTZ(electron).

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