

相対論的モデル内殻ポテンシャルによる 分子構造最適化プログラムの開発とその応用

(九大院総理工¹, アイオワ州立大学², CREST³)

○森 寛敏^{1,2}, Mike Schmidt², 塚本 晋也¹, 峰 雅紀¹, 中島 久樹¹, 大場 広明¹, 三好永作^{1,3}

E-mail: mori1@asem.kyushu-u.ac.jp, miyoshi@asem.kyushu-u.ac.jp

§ 1. 序・目的

重元素を含んだ *ab initio* 分子軌道計算では、計算負荷を減らすため、一般に、有効内殻ポテンシャル (ECP) が使われる。だが、ECP 法では、価電子軌道の節構造を正しく再現できず電子相関が過大評価されるため、精密な分子物性値の見積りに不安が残る。我々は、正しい価電子軌道構造を再現し、より精密に分子物性値を計算できる擬ポテンシャル法「モデル内殻ポテンシャル (MCP)」を提唱し、開発を行ってきた。今回、相対論的 MCP 法を多原子分子にも適用できるように分子構造最適化プログラムを完成し、金含有ナノクラスター [1]・カルコゲン族クラスター [2]・ランタニド触媒反応等 [3] の幾つかの重原子系に関して、電子相関・相対論効果を同時に取り扱った応用計算を行ったので報告する。

§ 2. 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法 [4]

相対論的 MCP 法を用いた *ab initio* 分子軌道計算で使用する分子ハミルトニアンを以下に示す。

$$\hat{H}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_i^{MCP} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{L>M}^{N_{atom}} \frac{(Z_L - N_{L,Core})(Z_M - N_{M,Core})}{R_{LM}} \quad (1)$$

$$h_i^{MCP} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_K \left[V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) + \sum_{core} B_{K,core} |\mathbf{p}_{core}\rangle \langle \mathbf{p}_{core}| \right] \quad (2)$$

$$V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_K - N_{K,core}}{r_{iK}} \left[1 + \sum_I^3 A_I \exp(-\alpha_I r_{iK}^2) + \sum_J^3 B_J r_{iK} \exp(-\beta_J r_{iK}^2) \right] \quad (3)$$

ここで、 N_v : 価電子数、 N_{atom} : 分子を構成する原子の数、 $N_{L,Core}$: 原子 L の内殻電子数、 $|\mathbf{p}_{core}\rangle$: 内殻軌道であり、(3) 式中の MCP パラメーター $\{A_I, \alpha_I, B_J, \beta_J, B_{K,core}\}$ は、擬相対論的 Hartree-Fock 計算により得られる原子軌道およびその軌道エネルギーを再現するように決められる。相対論的 MCP 法を用いた計算と通常的全電子計算の違いは、(2) 式に見られるように、一電子演算子部分への内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) の追加である。Phillips-Kleinman 近似に基づく通常の ECP と異なり、我々の相対論的 MCP 法では (2) 式に示すように、内殻軌道の情報を射影演算子の形式で正しく解きつつ内殻電子を有効ポテンシャル項で置換するため、電子相関 (および分子物性) の定量的見積りに不可欠な価電子軌道の節構造を正しく再現できる (図 1 参照)。また、相対論的 MCP 法では、(1) 式に示されているように、二電子演算子部分の電子数も内殻電子数分だけ減らした計算を実行することになる。従って、相対論的 MCP 法を使えば、*ab initio* 量子化学計算においてネックとなる二電子積分の量を最小限に抑えつつ、大規模な相対論的 *ab initio* 量子化学計算を行うことが可能になる。本研究では、上記 (1-3) 式の解析的一次微分形式を導出し、量子化学計算プログラムパッケージ GAMESS [5] へのインプリメントを行った。これにより、相対論的 MCP による分子構造最適化を実行でき、相対論的 MCP 法の大規模系への応用が可能になった。

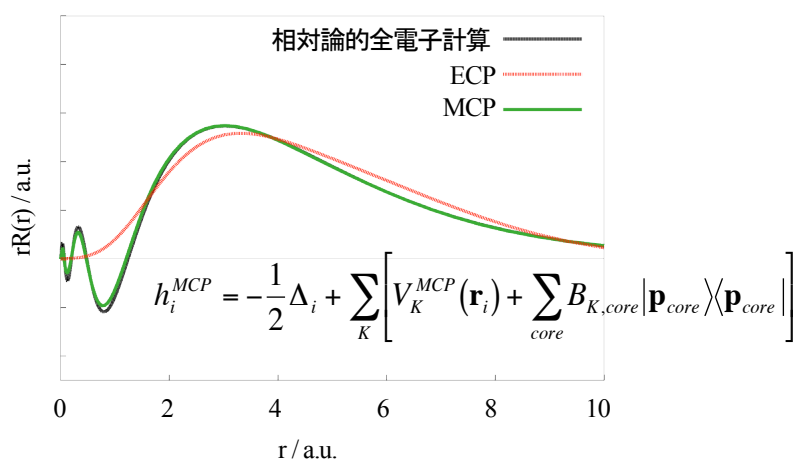


図 1 相対論的 MCP 法と従来の ECP 法との違い：Tl 原子の 6s 軌道の例：

(相対論的全電子計算：Cowan-Griffin Hartree-Fock・ECP：SBKJC・MCP：MCP-dzp [6])

ECP では 6s 軌道がもつ節構造が正しく再現されておらず、電子相関の見積りからのエラーの原因となる。一方、我々の MCP 基底では (2) 式中の内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) のおかげで、内殻電子を消去したコンパクトな計算にも関わらず、全電子計算により得られる軌道節構造を忠実に再現することができる。

§ 3. 応用計算と今後の展開 以下に示す重元素含有系について、相対論的 MCP 法の解析的一次微分形式を用いた分子構造最適化、および数値的二次微分による振動数解析を実行した。各系の計算結果の詳細については、それぞれポスター発表にて紹介する予定であるのでそちらの要旨を参照して頂きたい [1-3]。いずれの系においても、高い精度で実験結果を再現することに成功している。特に Au ナノクラスターへの応用では Au₂₀ について、密度汎関数法 B3LYP/MCP-tzp レベルの計算のみならず、*ab initio* MP2/MCP-tzp レベルでの構造最適化計算に成功しており (電子数：全電子計算 → 79 × 20 = 1580 elec., 相対論的 MCP → 17 × 20 = 340 elec.)、相対論的 MCP 法の大規模相対論的量子化学計算への可能性を見出すことができた。また、現在、AB-INIT MP プログラムパッケージへの相対論的 MCP 法の解析的微分プログラムの移植も進行中である。AB-INIT MP は北浦により提唱されたフラグメント分子軌道法をベースに大規模系の量子化学計算へのアプローチを行っているプログラムであり、我々の相対論的 MCP 法のインプリメントにより金属タンパク・重元素含有ナノ表面系への展開が期待される。詳細は当日報告する。

■今回行った相対論的 MCP の応用計算

1. Au, Ag, Cu ナノクラスター (☞ ポスター発表：2P040) [1]
2. カルコゲン (S, Se, Te) クラスターの幾何構造と魔法数に関する理論的考察 (☞ ポスター発表：2P041) [2]
3. ランタニド一価カチオン (Ce⁺・Gd⁺・Yb⁺) による C-F 結合切断触媒反応機構の解明 (☞ ポスター発表：2P042) [3]

【参考文献】 [1] 分子構造総合討論会 2006, 中島, 2P040, [2] 分子構造総合討論会 2006, 大場, 2P041, [3] 分子構造総合討論会 2006, 森, 2P042, [4] (a) Y. Sakai *et al.*, *J. Comput. Chem.* **8**, 264 (1987). (b) Y. Sakai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **106**, 8084 (1997). (c) E. Miyoshi *et al.*, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **451**, 73 (1998). (d) Y. Sakai *et al.*, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **451**, 143 (1998). [5] M. W. Schmidt *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [6] (a) E. Miyoshi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **122**, 074104-1-8 (2005), (b) <http://meg.cube.kyushu-u.ac.jp/sapporo3/index.jsp>