

【緒言】近年、量子化学計算が理論研究者のみならず実験研究者にも普及した一つの要因には、容易に構造最適化を行えるようになったことが挙げられる。特に最近では、計算の効率化に加えて計算機性能の向上により、ナノやバイオといった大規模な分子に対して構造最適化が行われるようになってきた。そこで行われる構造最適化は、Born-Oppenheimer(BO)近似に基づく分子軌道(MO)または密度汎関数理論(DFT)計算を用いているため、ポテンシャル超曲面(PES)上の極小点である平衡位置 $\{\mathbf{R}_e\}$ を求めることに対応する。しかし、通常現実の分子は零点振動状態にあり、非調和性のためその平均位置 $\{\mathbf{R}_0\}$ は $\{\mathbf{R}_e\}$ と必ずしも一致しない。この $\{\mathbf{R}_0\}$ の評価は同位体効果を議論する上でも重要となる。しかし、MO/DFT計算から $\{\mathbf{R}_0\}$ を見積もるには全自由度に対するPESのサンプリングが必要となり、原子数の増加とともにその計算コストは指数関数的に増加し、大規模な分子系では $\{\mathbf{R}_0\}$ を見積もることは不可能である。

当研究室ではこれまでBO近似に基づかず、電子と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[1-3]の開発を行ってきた。並進及び回転運動を分離したTRF-NOMO法[4,5]を提案し、定量性の向上に成功している。本来NOMO法で得られる原子核の波動関数より $\{\mathbf{R}_0\}$ は直接求められるはずであるが、NOを有限のGauss基底で展開しているため、軌道中心に人為的な力が働く。本研究ではこの力に対する解析的エネルギー勾配法を開発することにより、軌道中心の最適化と平均位置 $\{\mathbf{R}_0\}$ の定量的な見積もりを目指した。また、本手法をいくつかの分子に対して適用することにより数値的な検証を行った。

【理論】NOMO法のHamiltonian 及び並進・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、基底関数中心 $\mathbf{R}_\mu^0 = (x_\mu^0, y_\mu^0, z_\mu^0)$ に対するTaylor展開を用いる(式(4))。並進・回転の演算子を分離したTRF-NOMO法のHamiltonianは、式(5)のように表せる。TRF-NOMO法のエネルギー期待値に対する \mathbf{R}^0 の解析的な力は式(7)ようになる。ここで、回転演算子は \mathbf{R}^0 に依存するため式(8)のような演算子の微分項が現れる。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}^e + \hat{T}^n + \hat{V}^{ee} + \hat{V}^{nn} + \hat{V}^{en} \quad (1)$$

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

$$\hat{T}_R = \sum_{\alpha} \sum_{\mu} \frac{1}{2\hat{I}_{\alpha}} \hat{L}_{\alpha,\mu}^2 \quad (3)$$

$$\hat{I}_{\alpha} = \frac{1}{I_{\alpha}^0} - \frac{1}{I_{\alpha}^{02}} \sum_{\mu} \Delta \hat{I}_{\alpha,\mu} + O(\mathbf{R}^{02}) \quad (4)$$

$$\hat{H}_{TRF} = \hat{H} - \hat{T}_T - \hat{T}_R \quad (5)$$

$$E_{TRF} = \langle \Phi | \hat{H}_{TRF} | \Phi \rangle \quad (6)$$

$$\frac{\partial E_{TRF}}{\partial \mathbf{R}^0} = 2 \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{R}^0} \left| \hat{H}_{TRF} \right| \Phi \right\rangle - \left\langle \Phi \left| \frac{\partial \hat{T}_R}{\partial \mathbf{R}^0} \right| \Phi \right\rangle \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{T}_R}{\partial \mathbf{R}^0} = & - \sum_{\alpha} \sum_{\mu} \frac{1}{2\hat{I}_{\alpha}^2} \frac{\partial \hat{I}_{\alpha}}{\partial \mathbf{R}^0} \hat{L}_{\alpha,\mu}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\mu} \frac{1}{2\hat{I}_{\alpha}} \frac{\partial \hat{L}_{\alpha,\mu}}{\partial \mathbf{R}^0} \hat{L}_{\alpha,\mu} \\ & - \sum_{\alpha} \sum_{\mu\nu} \left(\frac{1}{2\hat{I}_{\alpha}^2} \frac{\partial \hat{I}_{\alpha}}{\partial \mathbf{R}^0} \hat{L}_{\alpha,\mu} \hat{L}_{\alpha,\nu} \right) - \sum_{\alpha} \sum_{\mu\nu} \left(\frac{1}{\hat{I}_{\alpha}^2} \frac{\partial \hat{L}_{\alpha,\mu}}{\partial \mathbf{R}^0} \hat{L}_{\alpha,\nu} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Table 1. Nuclear distance of hydrogen isomers (Å).

	H ₂		D ₂		T ₂	
	R_e	R_0	R_e	R_0	R_e	R_0
MO	0.7344	(-0.0071)	0.7344	(-0.0072)	0.7344	(-0.0071)
TRC	-	0.7764 (0.0254)	-	0.7642 (0.0159)	-	0.7587 (0.0118)
TF	-	0.7641 (0.0131)	-	(0.0070)	-	0.7515 (0.0046)
TRF	-	0.7528 (0.0018)	-	(-0.0008)	-	0.7453 (-0.0016)
Exptl.	0.7414	0.7510	0.7415	0.7483	0.7414	0.7469

【結果と考察】H₂, D₂, T₂分子に対してMO/HF法及び TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF法の構造最適化を行った。ここで、TRC-NOMO法とは、並進・回転運動が混入した取り扱い、TF-NOMO法とは並進運動の混入のみを除いた取り扱いを表す。Table 1 はそれぞれの取り扱いに対する核間距離を示す。ここでMO法は平衡核間距離 R_e 、NOMO法は平均核間距離 R_0 を与える方法であり、それぞれの実験値からの誤差を()に示した。Table 1の結果よりH₂, D₂, T₂に対して並進・回転を分離することで平均核間距離をより高精度(誤差 ~ 0.001 Å)に見積もれることが示された。Fig. 1 は等核二原子分子の核間距離に対する各方法の絶対誤差を示す。H₂に比べ重原子ではTRC-, TF-, TRF-NOMO/HF法の差が小さい。これは非調和性による平均核間距離の伸長が小さいことによる。Fig. 2 は、H原子を含む異核二原子分子の結果を示す。ここではTRC-, TF-, TRF-NOMO法という順で飛躍的に誤差が小さくなるのがわかる。また、Fig. 1, Fig. 2 ともにMO法とTRF-NOMO法との誤差が同程度であることも興味深い。これらは電子相関の欠如によるものと予想される。以上のように本研究で開発したTRF-NOMO/HF法の解析的エネルギー勾配法は平均核間距離を求める新たなツールとなることがわかった。

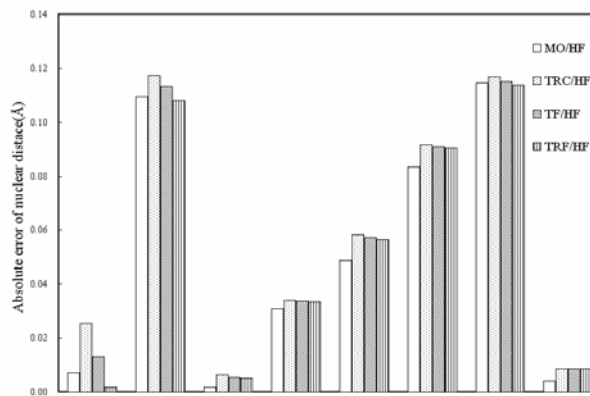


Fig. 1. Absolute error of nuclear distance between experimental and calculated data in homonuclear diatomic molecules.

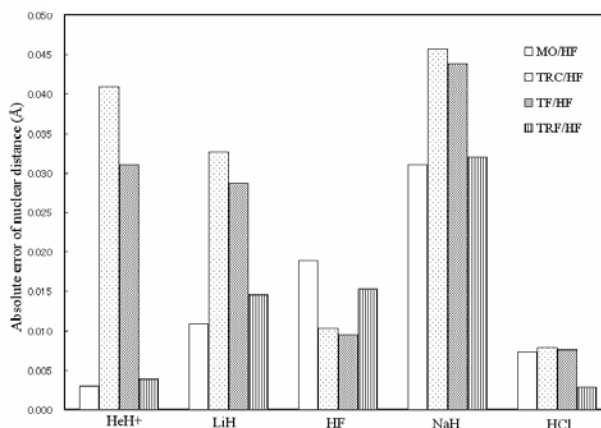


Fig. 2. Absolute error of nuclear distance between experimental and calculated data in heteronuclear diatomic molecules.

Table 2. Mean absolute error of nuclear distance between experimental and calculated data in diatomic molecules (Å).

	MO	TRC	TF	TRF
Homo	0.0501	0.0573	0.0547	0.0522
Hetero	0.0142	0.0275	0.0241	0.0138

[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, *J. Chem. Phys.*, **118** (2003) 1119.

[4] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 164101.

[5] H. Nakai, M. Hoshino, *J. Chem. Phys.*, **124** (2006) 194110.