

## NOMO 法における新しい核-電子相関の取り扱い

(早大理工) 桐生大義、今村穰、中井浩巳

【序】当研究室ではプロトントンネリング、振動状態、固体のフォノンなどを理論的に取り扱うために、電子と原子核の波動関数を同時に求める NOMO 法の開発を行ってきた。これまで、1 体近似に基づいた NOMO/HF 法<sup>[1,2]</sup>、さらに多体効果を考慮した NOMO/MBPT, CC 法<sup>[3]</sup>を開発に成功した。これらのアプローチでは、原子の核電荷が大きい場合、計算精度が低下することが確認されており、核-電子相関に関する新たな取り組みが必要である。本研究では、電子-電子相関の記述によく用いられる Colle-Salvetti (CS)型相関因子<sup>[4]</sup>に基づいて核-電子相関エネルギーを見積もる手法を開発する。

【理論】CS タイプの 2 次密度行列は以下のように表される。

$$P_2^{\text{CS}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = P_2^{\text{HF}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left( 1 + \phi(\tilde{\mathbf{R}}, s) \right) \quad (1)$$

核-電子相関の場合、 $\mathbf{r}$  は電子座標、 $\mathbf{R}$  は核座標となる。 $\phi$  は CS 型相関因子と呼ばれ、核-電子相関に対して両者の相対座標を含む関数である。ここで電子は原子核に追従すると仮定し、以下のように座標を変換する。

$$s = |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \quad (2)$$

$$\tilde{\mathbf{R}} = \alpha \mathbf{R} + (1 - \alpha) \mathbf{r} \approx \mathbf{R} \quad (3)$$

また、HF 2 次密度行列  $P_2^{\text{HF}}$  は電子及び原子核の密度の直積で表すことができる。更に CS の取り扱いでは  $\phi$  は以下のように表される。

$$\phi(\tilde{\mathbf{R}}, s) = -\exp(-\beta(\tilde{\mathbf{R}})^2 s^2) \left[ 1 - \Phi(\tilde{\mathbf{R}})(1 + \eta_{\text{cusp}} s) \right] \quad (4)$$

$$\beta = q \rho_e^{1/3} \quad (5)$$

ここで  $\eta_{\text{cusp}}$  は、カusp条件を満たす係数であり、核-電子カuspの場合は  $-Z$  ( $Z$  は核電荷)となる。一方、電子-電子相関の場合は  $+1/2$  となる。相関距離  $\beta^{-1}$  は電子密度のみに依存するものとし、 $q$  はパラメータである。(1)式の規格化条件、

$$\int_0^\infty \phi(\mathbf{R}, s) \cdot 4\pi s^2 ds = 0 \quad (6)$$

より  $\Phi(\mathbf{R})$  は解析的に次のような関数となる。

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{\sqrt{\pi} \beta(\mathbf{R})}{\sqrt{\pi} \beta(\mathbf{R}) + 2\eta_{\text{cusp}}} \quad (7)$$

以上より、核-電子相関エネルギーは次のように導くことができる。

$$\begin{aligned} \Delta E_{ne} &= \int \frac{P_{2APP}^{\text{HF}} \cdot Z \cdot \phi(\mathbf{R}, s)}{s} \cdot 4\pi s^2 ds d\mathbf{R} \\ &= \int d\mathbf{R} \rho_e(\mathbf{R}) \cdot \rho_n(\mathbf{R}) \frac{Z^2 \pi (\pi - 4)}{\sqrt{\pi} q^3 \rho_e(\mathbf{R}) + 2\eta_{\text{cusp}} q^2 \rho_e(\mathbf{R})^{2/3}} \end{aligned} \quad (8)$$

核-電子相関の場合  $\eta_{\text{cusp}}$  が負の値を取るため、(8)式において特異点が発生する。そこで、分母を(9)式のように指数の形で近似する。

$$\Delta E_{ne} = \int d\mathbf{R} \rho_e(\mathbf{R}) \cdot \rho_n(\mathbf{R}) \frac{Z^2 \pi (\pi - 4)}{\sqrt{\pi} q^3 \rho_e(\mathbf{R}) \exp\left[-\frac{2Z}{\sqrt{\pi} q \rho_e(\mathbf{R})^{1/3}}\right]} \quad (9)$$

全エネルギーは、以下のように求める。

$$E_{total} = E^{NOMO/HF} + \Delta E_{ne} \quad (10)$$

本研究では  $\Delta E_{ne}$  を post SCF 的に見積もった。

### 【結果と考察】

#### パラメータ $q$ の最適化

NOMO 法の核-電子相関効果の評価は、 $E_{total}$  と  $E^{MO/HF} + E_{ZPE}$  (MO/HF エネルギー + 零点エネルギーの実験値)との比較を行

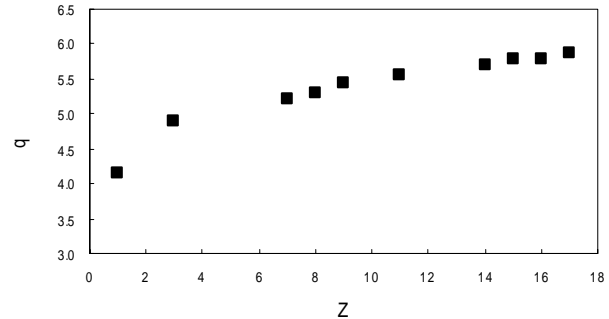


Fig. 1. Optimized value of parameter  $q$  for each atom

うことで可能である。そこで、第 1-3 周期の原子核番号  $Z$  の等核二原子分子に関して  $E_{total}$  と  $E^{MO/HF} + E_{ZPE}$  が一致するようにパラメータ  $q$  を決定した(Fig. 1)。基底関数には電子に cc-pVTZ、原子核に 7s7p7d を用いた。 $q$  は  $Z$  の増加に伴い、次第に大きくなる傾向がある。

#### small G2 set による評価

上で決定したパラメータ  $q$  の値を用いて、最適化に用いた等核 2 原子分子を除く small G2 set の 46 分子に対して計算を行った。 $q$  の最適化の場合と同様、 $E^{MO/HF} + E_{ZPE}$  と比較を行なった。各分子を原子数毎に分類した結果を Table 1 に示した。全体として、平均絶対値誤差(MAD)は 3.2 ~ 6.7 mhartree となった。また、最大誤差(max dev)も -13.2 ~ +14.9 mhartree と分子によるばらつきも小さいことがわかる。これより、本研究で用いた CS 型相関因子による核-電子相関エネルギーの見積もりの妥当性が示された。

Table 1. The deviations of the total energy of the present method from  $E^{MO/HF} + E_{ZPE}$  (mhartree) (electron:cc-pVTZ, nucleus:7s7p7d)

	number of molecules	MD	MAD	max dev (+)	max dev (-)
diatomic molecule	17	-2.313	3.203	3.523 (HF)	-13.220 (CH)
triatomic molecule	13	-0.125	4.858	10.894 (H <sub>2</sub> O)	-10.974 (HCO)
tetraatomic molecule	8	2.665	6.723	14.905 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-9.879 (H <sub>2</sub> CO)
more than 4-atomic molecule	8	5.837	5.837	14.906 (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	0.938 (CH <sub>4</sub> )
total	46	0.519	4.741	14.906 (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	-13.220 (CH)

MD: mean deviation, MAD: mean absolute deviation, max dev: max deviation

[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] R. Colle, O. Salvetti, Theor. Chem. Acta., 37 (1975) 329.