

○鈴木机倫¹ 清水直斗¹ 立川仁典^{1,2}¹横浜市大院理(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)²JST-PRESTO(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

【緒言】一般的な汎用基底関数においては、軌道中心を核上に固定し、軌道指数は中性の原子や原子イオン系に対して Hartree-Fock(HF)法で最適化したものを用いる。我々は現在までに、基底関数内の軌道指数および軌道中心を分子系に対して最適化し直すことで、より精度の高い一電子波動関数が得られることを報告した[1]。しかしながら電子相関を考慮した計算においては、HF 法によって決定された基底関数が必ずしも最適であるとは限らない。種々の波動関数ごとに基底関数内のパラメーターを分子系で最適化することで、基底状態のみならず励起状態においても、より精度の高い波動関数および物理量を得るのに有効だと考えられる。そこで本研究では、MP2 法および CASSCF 法レベルで最適化した基底関数、および得られた物理量に関して報告する。

【方法】BeH₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ および CH₄ を計算対象とした。波動関数には HF 法、MP2 法および CASSCF 法を用い、初期基底関数には原始基底関数(9s/4s)、(9s5p/4s)および(9s5p1d/4s1p)を用いた。計算プログラムには、基底関数内のパラメーターに対してMP2およびCASSCFのエネルギー微分計算を組み込んだ完全変分型分子軌道(Fully Variational Molecular Orbital ; FVMO)法[2]を用いた。それぞれの計算レベルで、構造のみの最適化(G-OPT)、構造および軌道指数の最適化(EG-OPT)、構造、軌道指数および軌道中心の最適化(FV-OPT)を実行した。

【結果】Table 1 に(9s/4s)基底における BeH₂ の最適化結果の一部を示す。EG-OPT によるエネルギーの改善はほぼ見られないのに対して、軌道中心をも最適化する FV-OPT では約 60kcal/mol 改善された。これは、軌道中心の最適化による分極効果による。結合距離を比較すると各最適化において MP2 の距離がわずかに長くなり、G-OPT および EG-OPT ではほぼ変わらないのに対して FV-OPT では、より短くなる傾向が得られた。これは、水素原子上の軌道中心が結合領域へ移動したためと考えられる。また軌道指数については、MP2 法で最適化した場合 HF 法よりも小さくなる傾向が得られた。これは、動的な電子相関が取り込まれたことによって、より軌道が広がったためである。CASSCF 法の結果、および最適化された軌道指数、

軌道中心の詳細については当日報告する。

Table 1. Energy and Optimized geometry with (9s/4s) basis set for BeH₂ by HF and MP2 schemes.

	Method	Energy(Hartree)	R _{BeH} (Å)
HF	G-OPT	-15.66239	1.375
	EG-OPT	-15.66356	1.368
	FV-OPT	-15.75872	1.336
MP2	G-OPT	-15.69837	1.382
	EG-OPT	-15.69967	1.378
	FV-OPT	-15.79801	1.339

Predicted R_{BeH} is 1.3324 Å with CCSD(T) calculation[3]

References

[1] K. Suzuki, M. Tachikawa, T. Ishimoto, and H. Tokiwa, *In preparation*.[2] M. Tachikawa, K. Taneda, and K. Mori, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 497 (1999).[3] J. M. L. Martin and T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 502 (2001).