

## 電子-核相関を評価するための相関汎関数の開発

○宇田川 太郎<sup>1</sup>、常田 貴夫<sup>2</sup>、立川 仁典<sup>3</sup><sup>1</sup>岐阜大学工学部化学生命工学科(〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1)<sup>2</sup>山梨大燃料電池ナノ材料研究センター(〒400-0021 甲府市宮前町 6-43)<sup>3</sup>横浜市立大学生命ナノシステム科学研究科(〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【序論】我々は近年、分子軌道の概念をプロトンのような軽い粒子にまで拡張した新しいタイプの第一原理計算である多成分分子軌道(Multi-component molecular orbital: MC\_MO)法を開発してきた。MC\_MO法では、電子だけでなく質量の軽い粒子をも量子力学的に取り扱う。この方法の定量性向上のためには、電子相関のみならず電子-核および核-核相関を取り込む必要がある。これまでいくつかの電子-核相関汎関数が開発されたきた[1]。しかし、物理的意味づけに乏しく適用性に疑問が残るものが多いため、定着していない。本研究では、Colle-Salvetti(CS)型の相関因子[2]の物理的意味づけを再考して拡張し、効率的かつ定量的な電子-核相関汎関数を開発した。

【理論】本研究で用いた電子-核相関に拡張したCS因子は、核電荷 $Z_n$ を用いて次式で表される。

$$\phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_n) = \exp(-\beta_{\text{en}}^2 r^2) \left\{ 1 - \Phi^{\text{en}}(\mathbf{r}_n) \left[ 1 - Z_n r + \frac{1}{2} Z_n^2 r^2 - \frac{1}{6} Z_n^3 r^3 \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{r}_i$ と $\mathbf{r}_n$ は電子とそれが属する核の座標ベクトルであり、 $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_n|$ である。(1)式は電子-核カスプ条件を満たし有効領域が大きい。相関領域の大きさを決定づける $\beta_{\text{en}}$ については、多成分量子モンテカルロ法による最適化 Jastrow 因子において電子相関とともに電子-核相関も大きくなることを根拠に、電子-核相関孔と電子相関孔の電子排除体積が比例すると仮定し、次式を得た。

$$\beta_{\text{en}} = q_{\text{en}} \left( \frac{1}{\rho_{\alpha}^{1/3} K_{\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta}^{1/3} K_{\beta}} \right)^{-1} \quad (2)$$

ただし、 $K_{\sigma}$ は交換エネルギー $E_x \equiv -(1/2) \sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{r} \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}$ で定義され、 $q_{\text{en}}$ はパラメータである。

【計算方法】電子交換相関汎関数には Becke 交換+OP 相関 (BOP) を、電子基底関数には 6-31G を用いた。核基底関数には s, p, d 型 Gauss 型関数を1つずつ用い、軌道指数を最適化した。エネルギーの妥当性は、BOP/6-31G による最適化構造における零点補正エネルギーと、MC\_BOP+電子-核相関エネルギーとを比較して評価した。開発した汎関数のエネルギー再現性を評価するため、H 原子を含むさまざまな分子のエネルギーと H<sub>2</sub> 分子のポテンシャル曲線を計算した。

【結果】図に、BOP、MC\_BOP、および MC\_BOP+電子-核相関汎関数の3種の方法による H<sub>2</sub> ポテンシャル曲線(PEC)計算の結果を示した。極小値を与える結合長 $r^{\text{opt}}$ に着目すると、MC\_BOPにおいてポテンシャルの非調和性を取り込んで BOP よりも伸長した $r^{\text{opt}}$ は、電子-核相関汎関数を導入することによって過大な非調和性が補正されて $r^{\text{opt}}$ が短くなることがわかった。結果として、電子-核相関補正による PEC は実験結果に近い結合長を与えるため、汎関数開発において採用した物理モデルの妥当性を示している。他の分子のエネルギー計算の結果は当日発表する。

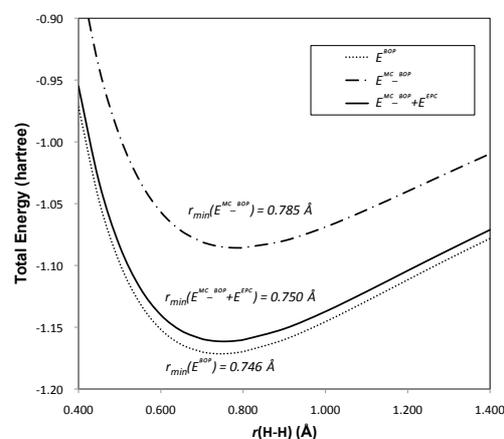


Figure. Potential energy curves (PECs) of H<sub>2</sub> molecule calculated with the Kohn-Sham method with BOP functional, and effective PECs with MC\_BOP and MC\_BOP with the new electron-nucleus correlation functional.

【参考論文】 [1] Y. Imamura, *et al.*, *J. Comp. Chem.*, **29**, 735 (2008); T. Kreibich, *et al.*, *Phys. Rev. A*, **78**, 022501 (2008); A. Sirjoosingh, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **136**, 174114 (2012). [2] R. Colle and O. Salvetti, *Theor. Chim. Acta.*, **37**, 329 (1975).