

1A2b

核・電子の量子効果を考慮した多成分密度汎関数理論の開発

(¹横浜市大院理 ²JST-PRESTO) ○宇田川 太郎¹ 立川仁典^{1,2}

v055302c@yokohama-cu.ac.jp

【序】水素原子は、水素結合や水素移動反応に代表されるように、幅広い領域に存在し、系の安定化や化学反応において重要な役割を担っている。また水素原子は、最も軽い原子核を持つため、原子核自身の持つ量子効果が無視できない。さらに水素原子においては、その同位体である重水素原子との質量比が2倍と大きいため、顕著な同位体効果が観測される。従来の理論計算手法では、Born-Oppenheimer 近似に基づき核と電子の運動を分離するため、原子核自身の量子効果を考慮するためには、莫大な計算コストを必要とする。それに対し、近年我々は分子軌道の概念をプロトンやデューترونといった質量の軽い粒子にまで拡張した、多成分分子軌道(MC_MO)法[1]を開発し、C-H \cdots O型水素結合における幾何学的同位体効果や、水素移動反応における速度論同位体効果の解析へと応用している。このMC_MO法において、平均場近似を超えて定量性を向上させるためには、従来の電子相関のみならず、電子-核および核-核相関といった新たな多体効果を評価しなければならない。現在までにMC_MO法は、MP法やCI法へと拡張[2]されているものの、これらの取扱いは解の収束性や計算コスト面において問題を抱えている。そこで本研究では、効率よく多体効果を評価可能なDFT法を用いて多体効果を評価した多成分密度汎関数理論(MC_DFT)の開発を行った[3]。

【理論】MC_DFT法においては、MC_MO法(HFレベル)のFock演算子に対して、交換相関ポテンシャルを加えた、次の形のKohn-Sham演算子を用いる。

$$f_e^{(HF+DFT)} = h_e + \sum_e^{N_e} J_e - \sum_p^{N_p} J_p + V_{XC(e-e)}^{(HF+DFT)} + V_{C(e-p)}^{(HF+DFT)} \quad (1)$$

$$f_p^{(HF+DFT)} = h_p + \sum_p^{N_p} J_p - \sum_e^{N_e} J_e + V_{XC(p-p)}^{(HF+DFT)} + V_{C(p-e)}^{(HF+DFT)} \quad (2)$$

ここで、(1)式右辺第四項は、従来の電子-電子交換相関汎関数を用いて評価が可能であるが、その他の交換相関および相関項に関しては、評価可能な定量的な汎関数は知られていない。原子核の局在性から、核-核相関の寄与は無視し得るほどしかないことが予想されるものの、核-電子相関については無視することは出来ず、評価のための汎関数を構築する必要がある。

【結果】開発したMC_DFT法を用いて、電子相関を評価したポルフィセンおよびポルフィンにおける同位体効果の解析へと適用した。その結果、電子相関を考慮することにより、実験的に知られているこれらの分子の高い対称性が再現された。また中心水素の量子効果が、中心の水素結合構造周辺のみならず骨格構造にまで影響すること、および中心の2つの水素のうち片方のみを重水素置換することで、無置換および両方を重水素置換した場合には持たない双極子モーメントを生じることが明らかとなった。詳細については当日報告する。

References: [1] M. Tachikawa, et al., Chem. Phys. Lett., 290, 437 (1998), M. Tachikawa, et al., Int. J. Quantum Chem., 70, 491 (1998). [2] M. Tachikawa, Chem. Phys. Lett., 360, 494 (2002), M. Tachikawa, et al., J. Chem. Phys., 101, 5925 (1994). [3] T. Udagawa, et al., J. Chem. Phys., 125, 244105 (2006).