

双極子モーメントを再現する有効電荷決定法

(京大院工) 佐藤啓文・榊茂好

hirofumi@moleng.kyoto-u.ac.jp

【序論】量子化学計算で得られた波動関数から、各原子に有効電荷を割り当てる方法はこれまでに数多く報告されている。例えば、Mulliken 電荷解析法 (MPA) は最も基本的な方法であり、多くのプログラムパッケージで計算を行った場合に標準的に出力される。分子内における電荷分布の大凡の目安としてこの電荷が使われる限りは十分である。しかしながら、Mulliken 電荷が周囲に作る静電場は、波動関数から求められる電荷分布が作る静電場からはしばしば大きくかけ離れてしまうことが知られている。これは QM/MM 法で代表されるようなハイブリッド型の計算や、分子シミュレーションで用いる経験的な相互作用ポテンシャルを作成する際には深刻な問題になる。我々は、Mulliken 電荷を算出するのと同程度の計算量で、波動関数から直接計算される双極子モーメントを厳密に再現する電荷決定法について検討を行った。¹

【理論と方法】双極子モーメントは位置に関する一次モーメントの分子積分から計算される。そこでこの積分を用い、かつ電荷総量を保存することに注意し、以下の演算子を導入した。

$$1 = \delta_{AB} \left\{ \frac{1}{N-1} \sum_{B \neq A}^{N-1} \frac{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2} \right\} + (1 - \delta_{AB}) \frac{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A|^2}, \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{R}_A は原子 A の位置、 N は系の原子数を表す。第一項目は net population に、第二項目は overlap population にそれぞれ対応している。

【結果と考察】新たに得た表式は、直線分子について、波動関数から直接計算される双極子モーメントを厳密に再現した。表 1 に様々な分子に関する計算結果の一例を示す。“net” と “overlap” は各項のみ作用させた場合、“total” は双方を同時に作用させた時の電荷である。それらの電荷から古典的に計算した双極子モーメントも示した。例えば BF の場合は、MPA と本方法で電荷の符号が逆転していることが分かる。本方法で決定した電荷は基底関数依存性が比較的小さく、三原子以上の分子や電子相関を考慮した場合についても双極子モーメントを保存し、かつ直感にも合致する結果を与えることが分かった。表式や他の計算結果の詳細については当日議論する。

表 1: 様々な分子における電荷と双極子モーメント

Molecule		電荷 / e			
		MPA	net	overlap	total
HF (R=0.9169 Å)	電荷 (H)	0.1816	0.4851	-0.0191	0.2844
	μ_z /Debye	0.7998	2.1366	-0.0842	1.2526
BF (R=1.2626 Å)	電荷 (B)	0.1980	-0.1850	0.2119	-0.1710
	μ_z /Debye	1.2007	-1.1218	1.2853	-1.0372
KOH (R=0.91, 2.212 Å)	電荷 (H)	0.2464	0.4585	-0.0499	0.1621
	電荷 (O)	-1.0215	-1.1193	-0.8104	-0.9083
	電荷 (K)	0.7751	0.6608	0.8604	0.7461
	μ_z /Debye	-7.1584	-5.0171	-9.3596	-7.2182

¹H. Sato and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 165-169 (2007).