

# 原子核と電子の波動関数を同時に決定するための non-Born-Oppenheimer 理論 : NOMO 理論

## Non-Born-Oppenheimer Theory for Simultaneous Determination of Nuclear and Electronic Wave Functions: Nuclear Orbital plus Molecular Orbital (NOMO) Theory

中井 浩巳<sup>a</sup>, 星野 稔<sup>a</sup>

Hiromi Nakai and Minoru Hoshino

We review a recent development in a rigorous non-Born-Oppenheimer method, i.e., nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) method, which determines the nuclear and electronic wave functions simultaneously. The NOMO theory is an exact theory for the non-BO problem in principle; for example, full-configuration interaction formulation for a complete configuration space. Hartree-Fock equations for nuclear orbitals and molecular orbitals are derived for practical calculations. The usage of Gaussian basis functions for nuclear orbitals is discussed. We formulate the elimination of translational and rotational contaminations in the NOMO method. Furthermore, many-body effects such as nucleus-nucleus, nucleus-electron, and electron-electron correlations are investigated by applying the second-order Møller-Plesset perturbation theory to the NOMO method. The excited-state theories such as configuration interaction and generator coordinate method are examined to describe not only electronic but also vibrational excited states.

**Keywords:** Born-Oppenheimer approximation, NOMO theory, nonadiabatic effect, quantum effect, correlation effect

### 1. 緒言

Born と Oppenheimer によって提案された電子と原子核の運動を分離して扱う Born-Oppenheimer (BO) 近似<sup>1</sup>は、その有用性から、分子軌道(molecular orbital; MO)法や密度汎関数理論(density functional theory; DFT)などの電子状態理論の基礎となっている。BO 近似のもとでは、ある特定の原子核配置に対する電子波動関数は、電子 Hamiltonian に対する時間に依存しない Schrödinger 方程式を解くことで求めることができる。近年では、電子状態計算の高精度化と高効率化が進み、その対象は小さな有機・無機分子に限らずナノ・バイオなどの大規模分子にも拡がりつつある。

BO 近似はまた、物理・化学現象を理解する上で根本となるポテンシャルエネルギー超曲面(potential energy hyper-surface; PES)という概念を導いた。分子の安定構造や遷移状態(TS)は、PES 上の停留点(核座標に対する一次微分(gradient)がゼロとなる点)に対応する。さらに調和近似のもとで PES の Hessian (核座標に対する二次微分)から基準座標及び基準振動数を求めることもできる。このような構造最適化や振動数計算が、今日の電子状態計算の普及の一因になっていることは疑う余地もない。その他、PES 上で定義される極限的反應座標(intrinsic reaction coordinate; IRC)<sup>2,3</sup>や円錐交差(conical intersection)は、化学反応の理解に大いに役立つ。

原子核のダイナミクスを論じる際にも PES は重要と

なる。近年盛んに行われている非経験的分子動力学(ab initio molecular dynamics; AIMD)は、電子状態計算により得られる力場を用いて MD シミュレーションを行う手法である。AIMD は PES を予め用意しないため、しばしば“on-the-fly”と形容されるが、PES 上の運動を追跡することには変わらない。AIMD の最大の特長は、結合の生成・開裂を伴う過程、すなわち化学反応を取り扱える点である。原子核の運動には Newton 方程式を用いているため、従来の MD シミュレーションと同様、熱的揺らぎの記述には適しているが、量子的揺らぎの記述には適さない。量子的揺らぎのうち、最も寄与が大きいものはゼロ点振動であり、mhartree (あるいは kcal/mol) のオーダーである。その他、トンネル効果・共鳴・散乱・干渉など波動性に由来するものや、超流動など粒子の統計性に由来するものも量子的揺らぎに含まれる。

この問題を解決するためにはもちろん、原子核を量子論的に取り扱う必要があり、波束法・経路積分法・半古典法など量子ダイナミクスに位置づけられる種々の手法が提案されている。量子波束ダイナミクスは、原子核に対する時間依存 Schrödinger 方程式を解く直接的な手法であるが、予め全領域の PES を用意する必要があるため、数原子系への適用が限界である。結局、BO 近似に基づく量子ダイナミクスには、PES の効果的なサンプリングが必要となる。

BO 近似の適用範囲(あるいは適用限界)については、原論文<sup>1</sup>において、電子( $m$ )と原子核( $M$ )の質量比 $\kappa = (m/M)^{1/4}$ をパラメータとした摂動展開により議論されている。

<sup>a</sup>早稲田大学 理工学術院

連絡先 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

電子メール nakai@waseda.jp

る。安定な分子のエネルギーは、 $\kappa^0$ の電子エネルギー、 $\kappa^2$ の振動エネルギー、 $\kappa^4$ の回転エネルギー、そして高次の非断熱項からなる。最近、高塚ら<sup>4,5</sup>は、非断熱項の最低次が $\kappa^6$ であると報告している。 $\kappa$ は1/10程度なので、結局、通常の安定な分子ではこの非断熱項は $\mu\text{hartree}$ のオーダーとなる。安定点近傍では異なる電子状態からの寄与が無視できるので、非断熱効果は対角項補正(diagonal BO correction; DBOC)<sup>6,7</sup>などの手法により取り扱われる。一方、遷移状態近傍や励起状態などに見られる複数の PES が接近する領域ではこの状況は一変し、非断熱カップリング項<sup>8</sup>の見積りが必要となる。ここで注意すべき点は、DBOCや非断熱カップリングはほとんどの場合、BO近似に基づく電子状態計算の結果を用いて見積られていることである。すなわち、BO近似の枠組みを変えずに、補正あるいは摂動として取り扱われている点である。

一方、Thomasは1969-70年<sup>9-12</sup>にプロトン波動関数を求めるためにBO近似に基づかない分子理論の提案を行った。プロトン波動関数の中心を重原子、つまり、アンモニア・メタン・水・フッ化水素分子ではN, C, O, F上におき、Slater型関数(STF)を基底関数として用いた。これ以降、様々な研究グループ<sup>13-33</sup>によってnon-BO理論の開発が行われてきた。これらのnon-BO理論の主なモチベーションは、原子核の量子効果及び電子と原子核の運動のカップリングである非断熱効果を取り扱う2点である。

Adamowiczら<sup>17-33</sup>は原子核と電子間の内部座標をあらわに含んだガウス型基底関数(explicitly correlated Gaussian; ECG)を用いたnon-BO理論を提案した。ECG法は高精度化という点では大いに成功したが、計算コストには深刻な問題を含んでいた。独立な粒子数( $N$ )の増加と共にその定式化が複雑になり、異なる $N$ に対してそれぞれ独立のプログラムが必要となる。さらに、計算コストが $N$ の階乗で増加するため、これまでの適用例は非常に限られている。

我々のグループではこの10年間、合理的なnon-BO理論の開発に取り組んできた。我々の手法における重要な出発点は、原子核の1粒子軌道として核軌道(NO)を導入することである<sup>34-42</sup>。これにより、従来のMO法をnon-BO問題へ拡張することができる。Nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO)法と呼ばれる本手法は、結局、BO近似を用いずに原子核と電子の波動関数を同時に決定することができる。近年、non-BO問題に対する同様のアプローチは他の研究グループ<sup>43-62</sup>によっても報告され、徐々にではあるが注目されつつある。原理的には、第2節で述べるようにNOMO法は厳密解を与えることができる。NOMO法の実用的な発展として、まず一体近似のもとで原子核と電子の波動関数を決定するHartree-Fock (HF)法と相関法については第3, 4節で述べる。電子の基底関数(electronic basis function; EBF)と同様に原子核の基底関数(nuclear basis function; NBF)で採用されているガウス型関数(Gaussian basis function; GTF)は振動状態を正確に記述することができるが、並進と回転状態の記述には適切でない。それゆえ、

NOMO法の高精度化には、並進と回転運動の取り扱いが重要となる。詳細は第3, 4, 5節で述べる。分子の平均構造を決定するために開発したNOMO法に対するエネルギー勾配法については第6節で述べる。電子励起状態だけでなく振動励起状態を与えるNOMO法の励起状態計算法については第6節で概説する。最後に、結論を第7節で述べる。

## 2. NON-BO理論に対する厳密な理論

本節ではまず、非相対論の範囲で厳密なnon-BO理論について述べる。本節での目的は以下の非相対論における時間に依存しないSchrödinger方程式、

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

に対する厳密な状態をどのように表現するかである。ここで、 $\hat{H}$ は原子核と電子に対するHamiltonianである。 $\Psi$ と $E$ は厳密な波動関数と全エネルギーである。原子核と電子の数を $N^n$ と $N^e$ で表すと、Hamiltonianは、

$$\hat{H} = \hat{T}^n + \hat{T}^e + \hat{V}^{nn} + \hat{V}^{ne} + \hat{V}^{ee}, \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで、

$$\hat{T}^n = -\sum_P \frac{1}{2m_P} \nabla(\mathbf{x}_P)^2 \equiv \sum_P \hat{t}^n(\mathbf{x}_P), \quad (2.3)$$

$$\hat{T}^e = -\sum_p \frac{1}{2} \nabla(\mathbf{x}_p)^2 \equiv \sum_p \hat{t}^e(\mathbf{x}_p), \quad (2.4)$$

$$\hat{V}^{nn} = \sum_P \sum_{Q(>P)} \frac{Z_P Z_Q}{r_{PQ}}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}^{ne} = -\sum_P \sum_p \frac{Z_P}{r_{Pp}}, \quad (2.6)$$

$$\hat{V}^{ee} = \sum_p \sum_{q(>p)} \frac{1}{r_{pq}}, \quad (2.7)$$

である。 $\hat{T}^n$ と $\hat{T}^e$ は原子核と電子の運動エネルギー項である。2粒子演算子は核-核(n-n)、核-電子(n-e)、電子-電子(e-e)相互作用： $\hat{V}^{nn}$ 、 $\hat{V}^{ne}$ 、 $\hat{V}^{ee}$ で構成される。式(2.3)、(2.5)、(2.6)における $P$ と $Q$ は原子核の足を走り、式(2.4)、(2.6)、(2.7)の $p$ と $q$ は電子の足を走る。以下では簡単のために、1種類の原子核に対してのみ言及する。

配置空間 $\{\Psi_f\}$ が完全系を張っている場合、原子核と電子の波動関数を含む厳密な波動関数は完全な配置間相互作用(full-configuration interaction; FCI)形式で、

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I, \quad (2.8)$$

と書ける。 $\{C_I\}$ はCI係数である。

ここで、完全な配置空間を構築するために原子核と電子の1粒子波動関数を導入する。電子はフェルミ粒子であるため、 $N^e$ -電子波動関数をMOの反対称化積で記述する。一方、 $N^n$ -核波動関数はフェルミ粒子・ボーズ粒子に対してそれぞれNOの反対称化積・対称化積で与える。よって、参照状態 $\Phi_0$ を、次のように $N^e$ -電子、 $N^n$ -核波動関数の単純な積で記述することができる。

$$\Phi_0 = \Phi_0^n \cdot \Phi_0^e. \quad (2.9)$$

ここで、

$$\Phi_0^n = \|\varphi_I \varphi_J \cdots \varphi_K\|, \quad (2.10)$$

$$\Phi_0^e = \|\varphi_i \varphi_j \cdots \varphi_k\|, \quad (2.11)$$

である。下付き文字 $\{I, J, \dots, K\}$ と $\{i, j, \dots, k\}$ はNOとMOの占有軌道を表す。非占有軌道に対しては $\{A, B, \dots, C\}$ と $\{a, b, \dots, c\}$ をそれぞれ用いる。結果として、式(2.8)の厳密な波動関数は、

$$\Psi = (C_0 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \cdots) \Phi_0, \quad (2.12)$$

と書ける。ここで、例えば $\hat{C}_1$ と $\hat{C}_2$ は

$$\hat{C}_1 = \sum_{I,A}^{nuc} C_I^A a_A^+ a_I + \sum_{i,a}^{elec} C_i^a a_a^+ a_i, \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_2 = & \frac{1}{4} \sum_{I,J,A,B}^{nuc} C_{IJ}^{AB} a_B^+ a_J a_A^+ a_I + \sum_{I,A}^{nuc} \sum_{i,a}^{elec} C_{ii}^{Aa} a_a^+ a_i a_A^+ a_I \\ & + \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b}^{elec} C_{ij}^{ab} a_b^+ a_j a_a^+ a_i, \end{aligned} \quad (2.14)$$

で与えられる。 $\{a_a^+, a_b^+\}$ と $\{a_i, a_j\}$ はそれぞれ電子の生成消滅演算子である。同様に $\{a_A^+, a_B^+\}$ と $\{a_I, a_J\}$ は原子核の生成消滅演算子である。 $\hat{C}_2$ は2-電子や2-核励起演算子に加えて1-電子と1-核励起演算子を含む。 $\{C_0, C_I^A, C_i^a\}$ は対応する励起配置の係数である。

上述のように、厳密な非断熱波動関数はNOとMOを用いて構築することができる。言い換えれば、NOMO法はnon-BO問題に対する軌道アプローチと見なせる。MOだけでなくNOを実際に決定するためには、第3節で述べるようにNOMO形式におけるHF手法が必要となる。

### 3. NON-BO問題に対するHARTREE-FOCK法

#### 3.1 TRC-NOMO/HF法

BO近似を用いず $N^e$ -電子及び $N^n$ -核問題を取り扱うNOMO計算において、NOとMOを決定することはNOMO法の出発点となる。本節では、式(2.2)のHamiltonianに対してNOとMOを決定するHF方程式を与えるNOMO/HF法を導出する<sup>34,35</sup>。内部座標を原子核と電子の波動関数に採用する場合、原子核の運動は振動のみに対応する。一方、Cartesian座標系では、原子核の運動には並進と回転も含まれるので、式(2.2)で与えられる全Hamiltonianを並進・回転が混入した(translation- and rotation-contaminated; TRC) Hamiltonian  $\hat{H}_{\text{TRC}}$ と呼ぶ。この $\hat{H}_{\text{TRC}}$ を用いた定式化をTRC-NOMO法と呼ぶ。まず、式(2.9)–(2.11)で与えられる近似的な原子核と電子の波動関数として $\Phi_0$ を定義することから始める。未定乗数を用いたLagrange法を用いることで次のような汎関数

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \langle \Phi_0 | \hat{H}_{\text{TRC}} | \Phi_0 \rangle - \sum_{I,J}^{N^n} \varepsilon_{IJ} (\langle \varphi_I | \varphi_J \rangle - \delta_{IJ}) \\ & - \sum_{i,j}^{N^e} \varepsilon_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (3.1)$$

を定義することができる。この汎関数を最小化することで、TRF-NOMO/HF方程式は以下のように導出される。

$$\hat{f}_{\text{TRC}}^n \varphi_I = \varepsilon_I \varphi_I, \quad (3.2)$$

$$\hat{f}_{\text{TRC}}^e \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (3.3)$$

ここで、それぞれのFock演算子は、

$$\hat{f}_{\text{TRC}}^n = \hat{t}^n + \sum_I^{nuc} (\hat{J}_I \mp \hat{K}_I) + \sum_i^{elec} \hat{J}_i \equiv \hat{t}^n + \hat{v}^n, \quad (3.4)$$

$$\hat{f}_{\text{TRC}}^e = \hat{t}^e + \sum_i^{elec} (\hat{J}_i - \hat{K}_i) + \sum_I^{nuc} \hat{J}_I \equiv \hat{t}^e + \hat{v}^e. \quad (3.5)$$

と与えられる。 $\hat{J}$ と $\hat{K}$ はCoulomb演算子と交換演算子である。式(3.4)において、マイナス及びプラス記号はそれぞれフェルミ性とボーズ性の原子核に対応している。Fock演算子は、平均場的なNOとMO間の相互作用を含む。これは非制限HF(unrestricted HF; UHF)形式と類似の表式であり、MO/HF法からのTRC-NOMO/HF法への拡張は直接的であると言える。実際、TRC-NOMO/HF波動関数はKoopmansの定理やBrillouinの定理を満たす。したがって、BO近似のもとで発展してきた様々な相関手法を

TRC-NOMO 法に適用することができる。

次に NO の展開について議論する。従来の MO 法においては、例えば 4 中心積分の計算における利点のために Boys<sup>63</sup> が提案して以来、MO の展開として GTF が広く用いられている。原子核波動関数の大部分は振動運動に対応する。つまり、 $3N^a-6$  の自由度である。調和振動子の厳密な波動関数はエルミート多項式と GTF の積で表される。よって、NO を展開するために GTF を基底関数として利用することは妥当であると考えられる。特に、GTF の指数は振動数と直接的に対応している。この関係を用いて NBF を決定する簡単な手法が提案されている<sup>35</sup>。

### 3.2 TF-NOMO/HF 法

Cartesian 座標系で表された NOMO 法において、原子核と電子の波動関数は  $3N$  自由度を含む。ここで、 $N$  は全粒子数つまり  $N^a$  原子核と  $N^e$  電子の総数である。よって、波動関数は 3 自由度の並進と 3 自由度(または 2 自由度)の回転を含む。しかし、GTF を用いると並進及び回転運動を十分には記述できないため、全エネルギーを見積る際に計算精度を低下させる。本節では TRC Hamiltonian から並進運動の寄与を除去する手法<sup>35</sup>について概説する。

並進運動の Hamiltonian つまり重心(center-of-mass; COM)の運動エネルギー項は、

$$\hat{T}_T = -\frac{1}{2M} \sum_{\mu} \nabla(\mathbf{x}_{\mu})^2 - \frac{1}{M} \sum_{\mu < \nu} \nabla(\mathbf{x}_{\mu}) \cdot \nabla(\mathbf{x}_{\nu}), \quad (3.6)$$

で与えられる。ここで、 $M$  は全粒子の総質量である。第 1, 2 項はそれぞれ 1, 2 粒子演算子に対応する。和は全粒子を走る。 $\hat{H}_{\text{TRC}}$  から並進の Hamiltonian  $\hat{T}_T$  を引くことによって、並進が除去された(translation-free; TF) Hamiltonian は次のように定義される。

$$\hat{H}_{\text{TF}} = \hat{H}_{\text{TRC}} - \hat{T}_T = \hat{T}_{\text{TF}}^n + \hat{T}_{\text{TF}}^e + \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{nn}} + \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ee}}. \quad (3.7)$$

ここで、

$$\hat{T}_{\text{TF}}^n = -\sum_p \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_p} - \frac{1}{M} \right) \nabla(\mathbf{x}_p)^2 \equiv \sum_p \hat{t}_{\text{TF}}^n(\mathbf{x}_p), \quad (3.8)$$

$$\hat{T}_{\text{TF}}^e = -\sum_p \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{M} \right) \nabla(\mathbf{x}_p)^2 \equiv \sum_p \hat{t}_{\text{TF}}^e(\mathbf{x}_p), \quad (3.9)$$

$$\hat{V}_{\text{TF}}^{\text{nn}} = \sum_{P < Q} \left( \frac{Z_P Z_Q}{r_{PQ}} + \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{x}_P) \cdot \nabla(\mathbf{x}_Q) \right), \quad (3.10)$$

$$\hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ne}} = \sum_{P,p} \left( -\frac{Z_P}{r_{Pp}} + \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{x}_P) \cdot \nabla(\mathbf{x}_p) \right), \quad (3.11)$$

$$\hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ee}} = \sum_{p < q} \left( \frac{1}{r_{pq}} + \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{x}_p) \cdot \nabla(\mathbf{x}_q) \right). \quad (3.12)$$

である。1 粒子演算子における因子  $(1/m_p - 1/M)$  と  $(1 - 1/M)$  は、式(2.3)と(2.4)における因子と異なる。新しい項  $(1/M) \nabla(\mathbf{x}_{\mu}) \cdot \nabla(\mathbf{x}_{\nu})$  が 2 粒子演算子として式(3.10)–(3.12)に含まれる。

以下のエネルギー期待値、

$$E_{\text{TF}} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{\text{TF}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}. \quad (3.13)$$

に対して変分法を適用すると、TF-NOMO/HF 方程式は次のように導出される。

$$\hat{J}_{\text{TF}}^n \phi_I = \varepsilon_I \phi_I, \quad (3.14)$$

$$\hat{J}_{\text{TF}}^e \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (3.15)$$

ここで、

$$\hat{J}_{\text{TF}}^n = \hat{t}_{\text{TF}}^n + \sum_I^{\text{nuc}} (\hat{J}_{\text{TF}I}^n + \hat{K}_{\text{TF}I}^n) + \sum_i^{\text{elec}} \hat{J}_{\text{TF}i}^n \equiv \hat{t}_{\text{TF}}^n + \hat{v}_{\text{TF}}^n, \quad (3.16)$$

$$\hat{J}_{\text{TF}}^e = \hat{t}_{\text{TF}}^e + \sum_i^{\text{elec}} (\hat{J}_{\text{TF}i}^e - \hat{K}_{\text{TF}i}^e) + \sum_I^{\text{nuc}} \hat{J}_{\text{TF}I}^e \equiv \hat{t}_{\text{TF}}^e + \hat{v}_{\text{TF}}^e. \quad (3.17)$$

である。 $\hat{J}_{\text{TF}}$  と  $\hat{K}_{\text{TF}}$  は Coulomb 相互作用だけでなく運動エネルギー項も以下のように含まれる。

$$\hat{J}_{\text{TF}I}^n = \int d\mathbf{x}_1 \phi_I^*(\mathbf{x}_1) \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{nn}} \phi_I(\mathbf{x}_1), \quad (3.18)$$

$$\hat{J}_{\text{TF}i}^n = \int d\mathbf{x}_1 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ne}} \phi_i(\mathbf{x}_1), \quad (3.19)$$

$$\hat{J}_{\text{TF}i}^e = \int d\mathbf{x}_1 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ee}} \phi_i(\mathbf{x}_1), \quad (3.20)$$

$$\hat{J}_{\text{TF}I}^e = \int d\mathbf{x}_1 \phi_I^*(\mathbf{x}_1) \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ne}} \phi_I(\mathbf{x}_1), \quad (3.21)$$

$$\hat{K}_{\text{TF}I}^n \phi_J(\mathbf{x}_2) = \int d\mathbf{x}_1 \phi_I^*(\mathbf{x}_1) \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{nn}} \phi_J(\mathbf{x}_1) \phi_I(\mathbf{x}_2), \quad (3.22)$$

$$\hat{K}_{\text{TF}i}^e \phi_j(\mathbf{x}_2) = \int d\mathbf{x}_1 \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \hat{V}_{\text{TF}}^{\text{ee}} \phi_j(\mathbf{x}_1) \phi_i(\mathbf{x}_2). \quad (3.23)$$

TF-NOMO/HF 波動関数  $\Phi_0$  は  $3N$  自由度を含むが、TF エネルギー  $E_{\text{TF}}$  は  $3N-3$  自由度の運動に対応する。TF-NOMO 法

の様々な相関手法への拡張はTRC-NOMO法の場合と同様に直接的に実行可能である。

### 3.3 TRF-NOMO/HF 法

上述のように並進運動の寄与を完全に除去することは可能である。一方、回転運動の分離は振動運動とのカップリングにより予め除去することができない。このことは分離に反復的な手続きを要求する。本節ではNOMO計算から並進運動と同様に回転運動の効果を除去する新しい手法<sup>38</sup>について述べる。

回転運動のHamiltonianは

$$\hat{T}_R = \sum_{\alpha} \frac{x, y, z}{2\hat{I}_{\alpha}} \hat{L}_{\alpha}^2, \quad (3.24)$$

で与えられる。ここで、 $x, y, z$ は慣性主軸である。 $\hat{L}_{\alpha}$ は次のような和で表される全角運動量演算子の $\alpha$ 成分である。

$$\hat{L}_{\alpha} = \sum_{\mu} \hat{L}_{\alpha, \mu}. \quad (3.25)$$

ここで、 $\mu$ は全粒子を走る。例えば、 $\hat{L}_{x, \mu}$ の顕な形式は、

$$\hat{L}_{x, \mu} = -i \left( y_{\mu} \frac{\partial}{\partial z_{\mu}} - z_{\mu} \frac{\partial}{\partial y_{\mu}} \right), \quad (3.26)$$

で与えられる。したがって、式(3.24)は、

$$\hat{T}_R = \sum_{\alpha} \frac{x, y, z}{2\hat{I}_{\alpha}} \left( \sum_{\mu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^2 + 2 \sum_{\mu < \nu} \hat{L}_{\alpha, \mu} \hat{L}_{\alpha, \nu} \right), \quad (3.27)$$

と書ける。括弧内の第1, 2項はそれぞれ1, 2粒子演算子に対応する。主慣性モーメントは、振動とのカップリングにより定数ではなく関数(または演算子)である。

NOMO法では、中心に局在化したGTFを用いる。よって、 $\mu$ 番目の粒子の位置 $\mathbf{x}_{\mu} = (x_{\mu}, y_{\mu}, z_{\mu})$ は基底関数中心 $\mathbf{x}_{\mu}^0 = (x_{\mu}^0, y_{\mu}^0, z_{\mu}^0)$ とそれからの変位 $\Delta\mathbf{x}_{\mu}$ を用いて次のように書ける。

$$\mathbf{x}_{\mu} = \mathbf{x}_{\mu}^0 + \Delta\mathbf{x}_{\mu}. \quad (3.28)$$

GTFの局在性により、擬似的なCOM座標 $\mathbf{x}_G^0$ を、

$$\mathbf{x}_G^0 = \frac{\sum_{\mu} m_{\mu} \mathbf{x}_{\mu}^0}{\sum_{\mu} m_{\mu}}, \quad (3.29)$$

により定義することができる。座標 $\mathbf{x}_{\mu}^0$ を原点がCOM $\mathbf{x}_G^0$ に一致する新しい座標 $\tilde{\mathbf{x}}_{\mu}^0$ に平行移動させる。

$$\tilde{\mathbf{x}}_{\mu}^0 = \mathbf{x}_{\mu}^0 - \mathbf{x}_G^0. \quad (3.30)$$

$\tilde{\mathbf{x}}_{\mu}^0$ は定数であるため、 $\{\mathbf{x}_{\mu}^0\}$ 上の原子は剛体回転子を構成する。その慣性テンソルは、

$$I^0 = \begin{bmatrix} \sum_{\mu} m_{\mu} (\tilde{y}_{\mu}^{0^2} + \tilde{z}_{\mu}^{0^2}) & -\sum_{\mu} m_{\mu} \tilde{x}_{\mu}^0 \tilde{y}_{\mu}^0 & -\sum_{\mu} m_{\mu} \tilde{x}_{\mu}^0 \tilde{z}_{\mu}^0 \\ -\sum_{\mu} m_{\mu} \tilde{x}_{\mu}^0 \tilde{y}_{\mu}^0 & \sum_{\mu} m_{\mu} (\tilde{z}_{\mu}^{0^2} + \tilde{x}_{\mu}^{0^2}) & -\sum_{\mu} m_{\mu} \tilde{y}_{\mu}^0 \tilde{z}_{\mu}^0 \\ -\sum_{\mu} m_{\mu} \tilde{x}_{\mu}^0 \tilde{z}_{\mu}^0 & -\sum_{\mu} m_{\mu} \tilde{y}_{\mu}^0 \tilde{z}_{\mu}^0 & \sum_{\mu} m_{\mu} (\tilde{x}_{\mu}^{0^2} + \tilde{y}_{\mu}^{0^2}) \end{bmatrix}, \quad (3.31)$$

で定義される。このテンソルを対角化することで、主慣性モーメントと変換された座標が得られる。

$${}^t U I^0 U = \begin{bmatrix} I_x^0 & 0 & 0 \\ 0 & I_y^0 & 0 \\ 0 & 0 & I_z^0 \end{bmatrix}, \quad (3.32)$$

$$\mathbf{r}_{\mu}^0 = U \tilde{\mathbf{x}}_{\mu}^0. \quad (3.33)$$

ここで $U$ は3次元のユニタリ変換行列である。 $\mu$ 番目の粒子に対する一般座標 $\mathbf{r}_{\mu}$ は、剛体回転子として扱うことはできないが、 $\mathbf{r}_{\mu}^0 = (r_{x_{\mu}}^0, r_{y_{\mu}}^0, r_{z_{\mu}}^0)$ と変位 $\Delta\mathbf{r}_{\mu} = (\Delta r_{x_{\mu}}, \Delta r_{y_{\mu}}, \Delta r_{z_{\mu}})$ によって

$$\mathbf{r}_{\mu} = \mathbf{r}_{\mu}^0 + \Delta\mathbf{r}_{\mu}, \quad (3.34)$$

と書ける。結果として、回転演算子は座標 $\{\mathbf{r}_{\mu}\}$ を用いることで一意に定義することができる。

更に、回転演算子は次のように $\Delta\mathbf{r}_{\mu}$ に関してTaylor展開を行う。

$$\hat{T}_R = \hat{T}_{R_0} + \hat{T}_{R_1} + O(\Delta\mathbf{r}^2). \quad (3.35)$$

ここで、 $\hat{T}_{R_0}$ と $\hat{T}_{R_1}$ は0次項と1次項である。つまり、

$$\hat{T}_{R_0} = \sum_{\alpha} \frac{x, y, z}{2I_{\alpha}^0} \left( \sum_{\mu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^0{}^2 + \sum_{\mu < \nu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^0 \hat{L}_{\alpha, \nu}^0 \right), \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_{R_1} = & \sum_{\mu} \sum_{\alpha} \frac{x, y, z}{2I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha, \mu}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha, \mu}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha, \mu} + \Delta\hat{L}_{\alpha, \mu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^0 \right. \\ & \left. - \frac{2}{I_{\alpha}^0} \Delta\hat{L}_{\alpha, \mu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^0{}^2 \right) + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\alpha} \frac{x, y, z}{I_{\alpha}^0} \left\{ \hat{L}_{\alpha, \mu}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha, \nu} + \Delta\hat{L}_{\alpha, \mu} \hat{L}_{\alpha, \nu}^0 \right. \\ & \left. - \frac{1}{I_{\alpha}^0} \left( \Delta\hat{L}_{\alpha, \mu} \hat{L}_{\alpha, \nu}^0{}^2 + \Delta\hat{L}_{\alpha, \nu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^0{}^2 + 2\Delta\hat{L}_{\alpha, \mu} \hat{L}_{\alpha, \mu}^0 \hat{L}_{\alpha, \nu}^0 \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2\Delta\hat{I}_{\alpha,\nu}\hat{L}_{\alpha,\mu}^0\hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \Big\} \\
& - \sum_{\substack{\mu \neq \nu, \mu \neq \lambda \\ \nu < \lambda}}^{x,y,z} \sum_{\alpha} \frac{2}{I_{\alpha}^0} \Delta\hat{I}_{\alpha,\mu}\hat{L}_{\alpha,\nu}^0\hat{L}_{\alpha,\lambda}^0, \quad (3.37)
\end{aligned}$$

である。ここで、 $I_{\alpha}^0$ 、 $\Delta\hat{I}_{\alpha,\mu}$ 、 $\hat{L}_{\alpha,\mu}^0$ 、 $\Delta\hat{L}_{\alpha,\mu}$  の  $x$  成分は

$$I_x^0 = \sum_{\mu} m_{\mu}(r_{y_{\mu}}^0{}^2 + r_{z_{\mu}}^0{}^2), \quad (3.38)$$

$$\Delta\hat{I}_{x,\mu} = m_{\mu}(r_{y_{\mu}}^0 \Delta r_{y_{\mu}} + r_{z_{\mu}}^0 \Delta r_{z_{\mu}}), \quad (3.39)$$

$$\hat{L}_{x,\mu}^0 = -i \left( r_{y_{\mu}}^0 \frac{\partial}{\partial r_{z_{\mu}}} - r_{z_{\mu}}^0 \frac{\partial}{\partial r_{y_{\mu}}} \right), \quad (3.40)$$

$$\Delta\hat{L}_{x,\mu} = -i \left( \Delta r_{y_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{z_{\mu}}} - \Delta r_{z_{\mu}} \frac{\partial}{\partial r_{y_{\mu}}} \right). \quad (3.41)$$

である。式(3.35)において、2次とそれより高次の項は  $O(\Delta r^2)$  とした。

TF Hamiltonian から回転の Hamiltonian を差し引くことで、並進・回転が除去された(translation- and rotation-free; TRF) Hamiltonian が次のように導出される。

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{TRF}} &= \hat{H}_{\text{TF}} - \hat{T}_{\text{R}} = \hat{H}_{\text{TRC}} - \hat{T}_{\text{T}} - \hat{T}_{\text{R}} \\
&= \hat{T}_{\text{TRF}}^{\text{n}} + \hat{T}_{\text{TRF}}^{\text{e}} + \hat{V}_{\text{TRF}}^{\text{nn}} + \hat{V}_{\text{TRF}}^{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{TRF}}^{\text{ee}} + \hat{W} + O(\Delta r^2). \quad (3.42)
\end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned}
\hat{T}_{\text{TRF}}^{\text{n}} &= -\sum_P \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_P} - \frac{1}{M} \right) \nabla(\mathbf{x}_P)^2 \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{2I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha,P} + \Delta\hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,P}^0 \right) \right\} \\
&\equiv \sum_P \hat{t}_{\text{TRF}}^{\text{n}}(\mathbf{x}_P), \quad (3.43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{T}_{\text{TRF}}^{\text{e}} &= -\sum_P \left\{ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{M} \right) \nabla(\mathbf{x}_P)^2 \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{2I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha,P} + \Delta\hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,P}^0 \right) \right\}
\end{aligned}$$

$$\equiv \sum_P \hat{t}_{\text{TRF}}^{\text{e}}(\mathbf{x}_P), \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\text{TRF}}^{\text{nn}} &= \sum_{P < Q} \left\{ \frac{Z_P Z_Q}{r_{PQ}} + \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{x}_P) \cdot \nabla(\mathbf{x}_Q) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,Q}^0 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha,Q} + \Delta\hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \right) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{2}{I_{\alpha}^0} \left[ \Delta\hat{I}_{\alpha,P} \left( \hat{L}_{\alpha,Q}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \Delta\hat{I}_{\alpha,Q} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \right) \right] \right\}, \quad (3.45)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\text{TRF}}^{\text{ne}} &= \sum_{P,p} \left\{ -\frac{Z_P}{r_{Pp}} + \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{x}_P) \cdot \nabla(\mathbf{x}_p) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,p}^0 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha,p} + \Delta\hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,p}^0 \right) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{2}{I_{\alpha}^0} \left[ \Delta\hat{I}_{\alpha,P} \left( \hat{L}_{\alpha,p}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,p}^0 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \Delta\hat{I}_{\alpha,p} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,p}^0 \hat{L}_{\alpha,P}^0 \right) \right] \right\}, \quad (3.46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{\text{TRF}}^{\text{ee}} &= \sum_{p < q} \left\{ \frac{1}{r_{pq}} + \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{x}_p) \cdot \nabla(\mathbf{x}_q) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha,p}^0 \hat{L}_{\alpha,q}^0 + \hat{L}_{\alpha,p}^0 \Delta\hat{L}_{\alpha,q} + \Delta\hat{L}_{\alpha,p} \hat{L}_{\alpha,q}^0 \right) \right. \\
& \quad \left. - \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{2}{I_{\alpha}^0} \left[ \Delta\hat{I}_{\alpha,p} \left( \hat{L}_{\alpha,q}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,p}^0 \hat{L}_{\alpha,q}^0 \right) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \Delta\hat{I}_{\alpha,q} \left( \hat{L}_{\alpha,p}^0{}^2 + \hat{L}_{\alpha,p}^0 \hat{L}_{\alpha,q}^0 \right) \right] \right\}, \quad (3.47)
\end{aligned}$$

$$\hat{W} = \sum_{\substack{\mu \neq \nu, \mu \neq \lambda \\ \nu < \lambda}} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{2}{I_{\alpha}^2} \Delta \hat{L}_{\alpha,\mu} \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \hat{L}_{\alpha,\lambda}^0 \quad (3.48)$$

である。

TRC-と TF-NOMO/HF 法と同様に、以下のエネルギー期待値、

$$E_{\text{TRF}} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{\text{TRF}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}, \quad (3.49)$$

に対して変分法を適用すると、TRF-NOMO/HF 方程式が次のように導出される。

$$\hat{J}_{\text{TRF}}^n \varphi_I = \varepsilon_I \varphi_I, \quad (3.50)$$

$$\hat{J}_{\text{TRF}}^e \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (3.51)$$

ここで、Fock 演算子は TF-NOMO/HF 法の場合と同様に与えられる。

式(3.35)で与えられる回転演算子は Taylor 展開の有限次で打ち切る必要がある。0 次と 1 次の TRF-NOMO 法を区別するために、以下ではそれぞれ TR<sub>0</sub>F と TR<sub>1</sub>F の略語を用いる。

### 3.4 NOMO/HF 法の数値検証

本節では TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 法を用いて H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> のような小さな分子の数値検証を行う。指数が Dunning<sup>64</sup> の correlation-consistent polarization plus valence triple- $\zeta$  (cc-pVTZ) 基底に対応する原始関数を EBF として用いた。(5s2p1d), (11s5p2d1f), (10s5p2d1f)関数をそれぞれ {H, D, T}, Li, {B, C, N, O, F} に対して用いた。NBF 依存性を調べた計算以外では、NBF に対しては(7s7p7d) 原始 GTF を用いた。NBF の指数は、分子振動に関連付けた even-tempered スキーム<sup>35</sup>により決定した。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> 分子の EBF と NBF の基底関数中心は実験値<sup>65</sup>を用いた。その他の分子の基底関数中心は、従来の MO/HF 法の構造最適化によって得られた構造を用いた。

簡単のために、TF と TRF 手法においては原子核の並進と回転の寄与のみを除去した。これは並進と回転運動において主な寄与をしている。よって、並進 Hamiltonian は次のように近似できる。

$$\begin{aligned} \hat{T}_T(\mathbf{x}) \approx \hat{T}_T^n(\mathbf{x}) &= -\frac{1}{2M^n} \sum_P^{\text{nuc}} \nabla(\mathbf{x}_P)^2 \\ &- \frac{1}{M^n} \sum_{P<Q}^{\text{nuc}} \nabla(\mathbf{x}_P) \cdot \nabla(\mathbf{x}_Q). \end{aligned} \quad (3.52)$$

ここで、M<sup>n</sup> は全原子核の総質量である。回転の Hamiltonian も次のように近似される。

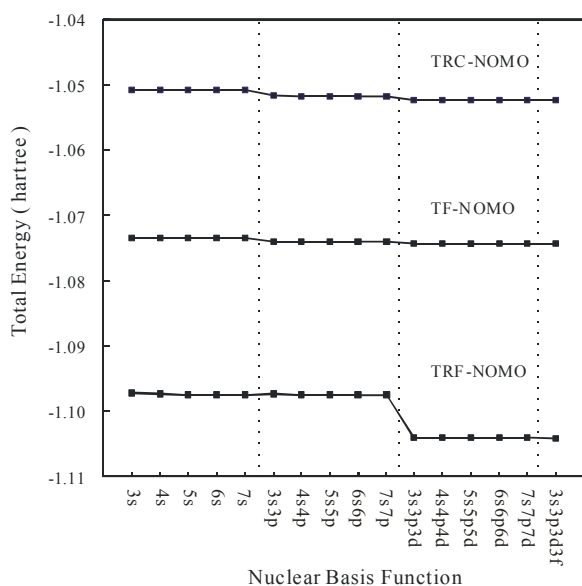
$$\hat{T}_{R_0} \approx \hat{T}_{R_0}^n = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \left( \sum_P^{\text{nuc}} \frac{1}{2I_{\alpha}^{n,0}} \hat{L}_{\alpha,P}^0{}^2 + \sum_{P<Q}^{\text{nuc}} \frac{1}{I_{\alpha}^{n,0}} \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \right) \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}_{R_1} \approx \hat{T}_{R_1}^n &= \sum_P^{\text{nuc}} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{2I_{\alpha}^{n,0}} \left( \hat{L}_{\alpha,P}^0 \Delta \hat{L}_{\alpha,P} + \Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,P}^0 \right. \\ &- \left. \frac{2}{I_{\alpha}^{n,0}} \Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,P}^0{}^2 \right) \\ &+ \sum_{P<Q}^{\text{nuc}} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{I_{\alpha}^{n,0}} \left\{ \hat{L}_{\alpha,P}^0 \Delta \hat{L}_{\alpha,Q} + \Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \right. \\ &- \left. \frac{1}{I_{\alpha}^{n,0}} \left( \Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q}^0{}^2 + \Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q}^0{}^2 + 2\Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,P}^0 \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \right. \right. \\ &\left. \left. + 2\Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \hat{L}_{\alpha,P}^0 \right) \right\} \\ &- \sum_{\substack{P \neq Q, P \neq R \\ Q < R}}^{\text{nuc}} \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{2}{I_{\alpha}^{n,0}{}^2} \Delta \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q}^0 \hat{L}_{\alpha,R}^0. \end{aligned} \quad (3.54)$$

ここで、I<sub>n,α</sub><sup>0</sup> は全原子核で定義される剛体回転子の主慣性モーメントである。式(3.52)–(3.54)における近似は電子の運動と並進と回転のカップリングを無視することに対応する。しかし、式(3.52)–(3.54)を用いた TRF-NOMO 法は振動とのカップリングつまり非断熱効果を含む。

図 1 には TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 法を用いて計算された H<sub>2</sub> 全エネルギーの NBF 依存性を示す。ここで、TRF 手法では 0 次回転の寄与のみを除去した。用いた NBF は (ns), (nsnp), (nsnpnd), (n=3–7), (3s3p3d3f) primitive 関数である。TRC-, TF-NOMO/HF 法の基底関数依存は比較的小さい。例えば、(7s)と(7s7p7d)基底関数間のエネルギー差は TRC-, TF-NOMO/HF 法でそれぞれ 1.5 と 0.8 mhartree である。TRF の結果では著しい変化が見られ、d 関数を加えると全エネルギーは劇的に改善される。d 軌道の重要性は後述の密度解析と差核密度図<sup>38</sup>で確認する。

表 1 には H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> 分子に対する TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, TR<sub>1</sub>F-NOMO/HF の計算結果を示す。表 1 に示すエネルギー成分は、次のような原子核反発を含む電子エネルギー (E<sub>elec</sub>)と同様に並進(E<sub>trans</sub>), 0 次の回転(E<sub>rot0</sub>), 1 次の回転(E<sub>rot1</sub>), 振動(E<sub>vib</sub>)エネルギー成分である。



**Figure 1.** NBF dependence of the total energy of H<sub>2</sub> in the ground state calculated by the TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF methods.

$$E_{\text{trans}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_T^n | \Phi_0 \rangle, \quad (3.55)$$

$$E_{\text{rot0}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_{R_0}^n | \Phi_0 \rangle, \quad (3.56)$$

$$E_{\text{rot1}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_{R_1}^n | \Phi_0 \rangle, \quad (3.57)$$

$$E_{\text{vib}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}^n - \hat{T}_T^n - \hat{T}_{R_0}^n - \hat{T}_{R_1}^n | \Phi_0 \rangle, \quad (3.58)$$

$$E_{\text{elec}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}^e + \hat{V}^{\text{ec}} + \hat{V}^{\text{en}} + \hat{V}^{\text{nn}} | \Phi_0 \rangle, \quad (3.59)$$

全エネルギーは TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-NOMO/HF 法の順で減少する。 $\Delta E^{\text{TF}}$  で表される  $E_{\text{tot}}^{\text{TRC}}$  と  $E_{\text{tot}}^{\text{TF}}$  のエネルギー差は並進運動の寄与の除去によって改善されるエネルギーに対応する。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対する  $\Delta E^{\text{TF}}$  は -21.9, -16.3, -13.6 mhartree である。 $\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}$  で与えられる  $E_{\text{tot}}^{\text{TF}}$  と  $E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}}$  のエネルギー差は 0 次の回転運動すなわち剛体回転子の除去に対応する。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対する  $\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}$  は -29.8, -21.6, -18.0 mhartree である。よって、これらの混入の除去は計算精度を向上させる上で重要であることがわかる。一方、TR<sub>0</sub>F手法から TR<sub>1</sub>F手法へのエネルギー変化は極めて小さく、

**Table 1.** Total ( $E_{\text{tot}}$ ), translational ( $E_{\text{trans}}$ ), zeroth-order rotational ( $E_{\text{rot0}}$ ), first-order rotational ( $E_{\text{rot1}}$ ), vibrational ( $E_{\text{vib}}$ ), and electronic ( $E_{\text{elec}}$ ) energies (in hartree) of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> calculated by the TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, and TR<sub>1</sub>F-NOMO/HF methods.

		TRC	TF	$\Delta E^{\text{TF}}$	TR <sub>0</sub> F	$\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}$	TR <sub>1</sub> F	$\Delta E^{\text{R}_1\text{F}}$
H <sub>2</sub>	$E_{\text{tot}}$	-1.052371	-1.074314	-21.943	-1.104088	-29.774	-1.104069	0.019
	$E_{\text{trans}}$	0.018337	( 0.027092 )		( 0.191744 )		( 0.095525 )	
	$E_{\text{rot0}}$	0.011396	0.016916		( 0.080830 )		( 0.081221 )	
	$E_{\text{rot1}}$	0.000422	0.000452		-0.000069		( 0.000030 )	
	$E_{\text{vib}}$	0.006518	0.009723		0.014310		0.014274	
	$E_{\text{elec}}$	-1.089044	-1.101406		-1.118329		-1.118343	
D <sub>2</sub>	$E_{\text{tot}}$	-1.074233	-1.090522	-16.289	-1.112184	-21.662	-1.112172	0.012
	$E_{\text{trans}}$	0.013614	( 0.020054 )		( 0.068366 )		( 0.068710 )	
	$E_{\text{rot0}}$	0.008534	0.012550		( 0.058017 )		( 0.058320 )	
	$E_{\text{rot1}}$	0.000202	0.000208		-0.000042		( 0.000018 )	
	$E_{\text{vib}}$	0.004877	0.007295		0.010391		0.010372	
	$E_{\text{elec}}$	-1.101460	-1.110576		-1.122533		-1.122544	
T <sub>2</sub>	$E_{\text{tot}}$	-1.084308	-1.097901	-13.593	-1.115902	-18.001	-1.115893	0.008
	$E_{\text{trans}}$	0.011367	( 0.016734 )		( 0.054419 )		( 0.054503 )	
	$E_{\text{rot0}}$	0.007143	0.010518		( 0.046134 )		( 0.046203 )	
	$E_{\text{rot1}}$	0.000139	0.000130		-0.000023		( 0.000006 )	
	$E_{\text{vib}}$	0.004085	0.006086		0.008308		0.008293	
	$E_{\text{elec}}$	-1.107043	-1.114635		-1.124187		-1.124187	

<sup>a</sup>  $\Delta E^{\text{TF}} = E_{\text{tot}}^{\text{TF}} - E_{\text{tot}}^{\text{TRC}}$  (in mhartree)

<sup>b</sup>  $\Delta E^{\text{R}_0\text{F}} = E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}} - E_{\text{tot}}^{\text{TF}}$  (in mhartree)

<sup>c</sup>  $\Delta E^{\text{R}_1\text{F}} = E_{\text{tot}}^{\text{TR}_1\text{F}} - E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}}$  (in mhartree)



**Table 2.** Total energies (in hartree) of several small molecules calculated by the TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, and TR<sub>1</sub>F-NOMO/HF methods.

	TRC	TF	$\Delta E^{\text{TF}}$	TR <sub>0</sub> F	$\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}$	TR <sub>1</sub> F	$\Delta E^{\text{R}_1\text{F}}$
Li <sub>2</sub>	-14.553448	-14.643200	-89.753	-14.763556	-120.356	-14.763556	0.000
B <sub>2</sub>	-48.170671	-48.382923	-212.252	-48.671256	-288.333	-48.671258	-0.003
N <sub>2</sub>	-107.637234	-108.020683	-383.449	-108.541786	-521.104	-108.541786	0.000
F <sub>2</sub>	-196.803609	-197.361041	-557.432	-198.087631	-726.590	-198.087631	0.000
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1.192826	-1.210845	-18.019	-1.239881	-29.036	-1.239819	0.061
BH <sub>3</sub>	-25.898990	-26.099861	-200.871	-26.123998	-24.138	-26.124007	-0.008
CH <sub>4</sub>	-39.518843	-39.779765	-260.922	-39.801179	-21.414	-39.801338	-0.159
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-76.842228	-77.093110	-250.882	-77.260050	-166.940	-77.259630	0.421

$$^a \Delta E^{\text{TF}} = E_{\text{tot}}^{\text{TF}} - E_{\text{tot}}^{\text{TRC}} \quad (\text{in mhartree})$$

$$^b \Delta E^{\text{R}_0\text{F}} = E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}} - E_{\text{tot}}^{\text{TF}} \quad (\text{in mhartree})$$

$$^c \Delta E^{\text{R}_1\text{F}} = E_{\text{tot}}^{\text{TR}_1\text{F}} - E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}} \quad (\text{in mhartree})$$

わずかに増加している。  $E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}}$  と  $E_{\text{tot}}^{\text{TR}_1\text{F}}$  の差で定義される  $\Delta E^{\text{R}_1\text{F}}$  は H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対して 0.1 mhartree 以下である。したがって、TR<sub>0</sub>F 手法は化学的精度を達成する上で良い近似であることがわかる。

TRC 手法では並進と 0 次回転の寄与すなわち  $E_{\text{trans}}^{\text{TRC}}$  と  $E_{\text{rot0}}^{\text{TRC}}$  は  $|\Delta E^{\text{TF}}|$  と  $|\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}|$  以下である。同様に TF 手法における  $E_{\text{rot0}}^{\text{TF}}$  は  $|\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}|$  より小さい。よって、 $E_{\text{tot}}^{\text{TRC}} - E_{\text{trans}}^{\text{TRC}}$  と  $E_{\text{tot}}^{\text{TF}} - E_{\text{rot0}}^{\text{TF}}$  は  $E_{\text{tot}}^{\text{TF}}$  と  $E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}}$  より高い。このことは、自己無撞着場(self consistent field; SCF)の手順が並進と回転の寄与を適切に分離するためには重要であることを意味している。 $E_{\text{vib}}$  は零点振動エネルギー(zero-point energy; ZPE)と関係している。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対する ZPE の実験値は 0.010, 0.007, 0.006 hartree である。一方、H<sub>2</sub> の  $E_{\text{vib}}^{\text{TRC}}$  は実験値よりも約 0.003 hartree 小さく、 $E_{\text{vib}}^{\text{TF}}$  は約 0.005 hartree 大きい。 $E_{\text{vib}}^{\text{TF}}$  は比較的、実験値と近い値となっている。同様な傾向が D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対しても見られる。しかし、TF 手法が ZPE を見積るのに最も適しているわけではない。TF 手法での一致は多体効果、つまり、e-n, n-n, e-e 相関と回転の分離の効果が打ち消しあうためと推測される。関連した議論は以下で述べる。

表 2 には Li<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子に対する TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, TR<sub>1</sub>F-NOMO/HF の計算結果を示す。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> の場合と同様に、全ての分子に対して全エネルギーは TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-NOMO/HF の順で大幅に減少している。一方、TR<sub>0</sub>F 手法から TR<sub>1</sub>F 手法へのエネルギー変化は非常に小さい。二原子分子の 1 次の振動・回転カップリングに対応する  $\Delta E^{\text{R}_1\text{F}}$  は  $\mu\text{hartree}$  のオーダーであるが、多原子分子の  $\Delta E^{\text{R}_1\text{F}}$  は数 10–100  $\mu\text{hartree}$  である。 $|\Delta E^{\text{R}_1\text{F}}/\Delta E^{\text{R}_0\text{F}}|$  の最大比は CH<sub>4</sub> の 0.742 % である。このことは 1 次の振動・回転カップリングの寄与は 0 次の回転の混入よりも非常に小さいことを示している。更に、回転演算子を Taylor 展開で記述した TRF-NOMO 形式の妥当性を示している。

## 4. NON-BO 問題に対する相関法

### 4.1 NOMO/MP2 法

NOMO 法は第 3 節で述べたように HF 手法を出発点とする。従来の MO 法では、HF 解と厳密解の差は電子相関効果とされている。一方、NOMO 法では、その差は e-e, e-n, n-n 相関に対応する。本節では TRC-, TF-, TRF-NOMO 法における 2 次の Møller-Plesset (MP2) 摂動論と Epstein-Nesbet (EN) 理論の定式化を行う。

従来の摂動論と同様に、Hamiltonian  $\hat{H}$  は HF Hamiltonian を用いた非摂動項  $\hat{H}^0$  と摂動  $\hat{\Omega}$  に分割される。例えば、TRF-NOMO 法では、

$$\hat{H}_{\text{TRF}} = \hat{H}_{\text{TRF}}^0 + \hat{\Omega}_{\text{TRF}}, \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{TRF}}^0 &= \sum_P \hat{f}_{\text{TRF}}^n(\mathbf{r}_P) + \sum_p \hat{f}_{\text{TRF}}^e(\mathbf{r}_p), \\ &= \sum_P \hat{t}_{\text{TRF}}^n(\mathbf{r}_P) + \sum_p \hat{t}_{\text{TRF}}^e(\mathbf{r}_p) + \sum_{\mu} \hat{v}_{\text{TRF}}(\mathbf{r}_{\mu}), \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_{\text{TRF}} &= \sum_{\mu < \nu} \left\{ \frac{1}{M} \nabla(\mathbf{r}_{\mu}) \cdot \nabla(\mathbf{r}_{\nu}) \right. \\ &\quad - \sum_{\alpha} \frac{x,y,z}{I_{\alpha}^0} \left( \hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 + \hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \Delta \hat{L}_{\alpha,\nu} + \Delta \hat{L}_{\alpha,\mu} \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \right) \\ &\quad + \sum_{\alpha} \frac{x,y,z}{I_{\alpha}^{0^2}} \left[ \Delta \hat{L}_{\alpha,\mu} \left( \hat{L}_{\alpha,\nu}^{0^2} + 2\hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \right) \right. \\ &\quad \left. + \Delta \hat{L}_{\alpha,\nu} \left( \hat{L}_{\alpha,\mu}^{0^2} + 2\hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \right) \right] \left. \right\} \\ &\quad + \sum_{\substack{\mu \neq \nu, \mu \neq \lambda \\ \nu < \lambda}} \sum_{\alpha} \frac{x,y,z}{I_{\alpha}^{0^2}} \Delta \hat{L}_{\alpha,\mu} \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \hat{L}_{\alpha,\lambda}^0 \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\mu < \nu} r_{\mu\nu}^{-1} - \sum_{\mu} \hat{v}_{\text{TRF}}(\mathbf{r}_{\mu}) + O(\Delta r^2). \quad (4.3)$$

である。ここで、式(4.2)における  $\hat{v}_{\text{TRF}}(\mathbf{r}_{\mu})$  は  $\mu$  番目の粒子に対する TRF-NOMO/HF ポテンシャルを表す。

Møller-Plesset 摂動論によると MP2 エネルギーは、

$$\Delta E_{\text{corr}} = \Delta E_{\text{ee}} + \Delta E_{\text{en}} + \Delta E_{\text{nn}}, \quad (4.4)$$

$$\Delta E_{\text{ee}} = \sum_{i < j, a < b} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}_{\text{ee}} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (4.5)$$

$$\Delta E_{\text{en}} = \sum_{i, l, a, A} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}_{\text{en}} | \Phi_{il}^{aA} \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_A}, \quad (4.6)$$

$$\Delta E_{\text{nn}} = \sum_{I < J, A < B} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}_{\text{nn}} | \Phi_{IJ}^{AB} \rangle \right|^2}{\varepsilon_I + \varepsilon_J - \varepsilon_A - \varepsilon_B}, \quad (4.7)$$

と書ける。 $\Delta E_{\text{ee}}$ ,  $\Delta E_{\text{en}}$ ,  $\Delta E_{\text{nn}}$  は、それぞれ e-e, e-n, n-n 多体効果に対応する。下付き文字  $i, j$  ( $I, J$ ) と  $a, b$  ( $A, B$ ) は電子 (原子核) の占有軌道と非占有軌道を示す。 $\Phi_0$  は NOMO/HF 波動関数を表し、 $\Phi_{ij}^{ab}$ ,  $\Phi_{il}^{aA}$ ,  $\Phi_{IJ}^{AB}$  は 2 粒子励起配置に対応する。MP2 波動関数  $\Psi_{\text{MP2}}$  は次のように定義される。

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{MP2}}\rangle &= |\Phi_0\rangle \\ &+ \sum_{i < j, a < b} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{\Omega}_{\text{ee}} | \Phi_0 \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &+ \sum_{i < j, a < b} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \frac{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{\Omega}_{\text{en}} | \Phi_0 \rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &+ \sum_{I < J, A < B} |\Phi_{IJ}^{AB}\rangle \frac{\langle \Phi_{IJ}^{AB} | \hat{\Omega}_{\text{nn}} | \Phi_0 \rangle}{\varepsilon_I + \varepsilon_J - \varepsilon_A - \varepsilon_B}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

上述の MP2 形式を TRF-NOMO/EN 法へ拡張することは容易である。すなわち、式(4.5)–(4.7)の e-e, e-n, n-n MP2 エネルギー表現の分母を  $\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle$ ,  $\langle \Phi_{il}^{aA} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{il}^{aA} \rangle$ ,  $\langle \Phi_{IJ}^{AB} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{IJ}^{AB} \rangle$  で置き換えるだけである。得られた EN エネルギー表現は、

$$\Delta E_{\text{ee}} = \sum_{a < b, i < j} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}_{\text{ee}} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \right|^2}{\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle}, \quad (4.9)$$

$$\Delta E_{\text{en}} = \sum_{a, A, i, l} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}_{\text{en}} | \Phi_{il}^{aA} \rangle \right|^2}{\langle \Phi_{il}^{aA} | \hat{H}_{\text{en}} - E_0 | \Phi_{il}^{aA} \rangle}, \quad (4.10)$$

$$\Delta E_{\text{nn}} = \sum_{A < B, I < J} \frac{\left| \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}_{\text{nn}} | \Phi_{IJ}^{AB} \rangle \right|^2}{\langle \Phi_{IJ}^{AB} | \hat{H}_{\text{nn}} - E_0 | \Phi_{IJ}^{AB} \rangle}, \quad (4.11)$$

となる。

## 4.2 NOMO/MP2 法の数値検証

本節では TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法を用いて  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  のような小さな分子に対する数値検証を行う。EBF と NBF は第 3.4 節における TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 計算と同様のものを用いた。TF と TRF 手法では、並進と回転に対する原子核の寄与のみを除去する。よって、NOMO/MP2 法における次のような原子核間反発を含む電子エネルギー ( $E_{\text{elec}}$ ) と同様に並進 ( $E_{\text{trans}}$ ), 0 次の回転 ( $E_{\text{rot0}}$ ), 1 次の回転 ( $E_{\text{rot1}}$ ), 振動 ( $E_{\text{vib}}$ ) エネルギー成分は

$$E_{\text{trans}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_{\text{T}}^{\text{n}} | \Psi_{\text{MP2}} \rangle, \quad (4.12)$$

$$E_{\text{rot0}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_{\text{R}_0}^{\text{n}} | \Psi_{\text{MP2}} \rangle, \quad (4.13)$$

$$E_{\text{rot1}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_{\text{R}_1}^{\text{n}} | \Psi_{\text{MP2}} \rangle, \quad (4.14)$$

$$E_{\text{vib}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}^{\text{n}} - \hat{T}_{\text{T}}^{\text{n}} - \hat{T}_{\text{R}_0}^{\text{n}} - \hat{T}_{\text{R}_1}^{\text{n}} | \Psi_{\text{MP2}} \rangle, \quad (4.15)$$

$$E_{\text{elec}} = \langle \Phi_0 | \hat{T}^{\text{e}} + \hat{V}^{\text{ee}} + \hat{V}^{\text{ne}} + \hat{V}^{\text{nn}} | \Psi_{\text{MP2}} \rangle, \quad (4.16)$$

となる。

表 3 には TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法を用いて計算された  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  分子のエネルギー成分を示す。ここで、TRF 手法は TR0F に対応する。e-e 相関エネルギーは TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法の順でわずかに増加する。MO/MP2 の e-e 相関エネルギーは -32.0 mhartree であり、TRF-NOMO/MP2 と MO/MP2 e-e 相関エネルギーの差は -0.2 mhartree とかなり小さい。e-n 相関エネルギーは TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法の順で減少する。この変化は e-e 相関エネルギーの変化よりも極めて大きい。この傾向は TRC, TF, TRF 手法の順で相関エネルギーが減少することと関連している。n-n 相関エネルギーの絶対値は e-e と e-n 相関エネルギーよりも小さいが、TF 手法で一端絶対値が増加している。明確な理由は明らかでないが、並進を取り除くことにより NO が結合軸方向に非局在化したことと関係があると思われる。重原子を含む分子では、n-n 相関効果は e-e, e-n 相関効果と比べると無視小となる<sup>37</sup>。

**Table 3.** Correlation energies (in mhartree) calculated by TRC-, TF-, and TR<sub>0</sub>F-NOMO/MP2 methods.

	H <sub>2</sub>			D <sub>2</sub>			T <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> , T <sub>2</sub>
	TRC	TF	TR <sub>0</sub> F	TRC	TF	TR <sub>0</sub> F	TRC	TF	TR <sub>0</sub> F	MO
$\Delta E_{ee}$	-31.402	-31.560	-31.795	-31.554	-31.676	-31.845	-31.626	-31.726	-31.865	-31.975
$\Delta E_{en}$	-24.997	-17.735	-6.452	-17.552	-12.373	-4.583	-14.294	-9.981	-3.809	-
$\Delta E_{nn}$	-1.349	-8.018	-0.705	-0.852	-5.760	-0.538	-0.672	-4.567	-0.437	-
Total	-57.747	-57.312	-38.952	-49.959	-49.808	-36.966	-46.593	-46.273	-36.111	-31.975

**Table 4.** Total ( $E_{tot}$ ), translational ( $E_{trans}$ ), zeroth-order rotational ( $E_{rot0}$ ), first-order rotational ( $E_{rot1}$ ), vibrational ( $E_{vib}$ ), and electronic ( $E_{elec}$ ) energies (in hartree) of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> calculated by the TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, and TR<sub>1</sub>F-NOMO/MP2 methods.

		TRC	TF	$-E^{TF}$	TR <sub>0</sub> F	$-E^{R_0F}$	TR <sub>1</sub> F	$-E^{R_1F}$
H <sub>2</sub>	$E_{tot}$	-1.110118	-1.131626	-21.508	-1.143040	-11.414	-1.143494	-0.454
	$E_{trans}$	0.018500	( 0.033951 )		( 0.194822 )		( 0.098315 )	
	$E_{rot0}$	0.010485	0.011443		( 0.078776 )		( 0.079352 )	
	$E_{rot1}$	0.000375	0.000416		-0.000092		( 0.000602 )	
	$E_{vib}$	0.007315	0.008372		0.013309		0.013353	
	$E_{elec}$	-1.146791	-1.151858		-1.156258		-1.156847	
D <sub>2</sub>	$E_{tot}$	-1.124192	-1.140331	-16.138	-1.149150	-8.820	-1.149418	-0.267
	$E_{trans}$	0.013718	( 0.025071 )		( 0.070578 )		( 0.070842 )	
	$E_{rot0}$	0.007927	0.008606		( 0.057963 )		( 0.056900 )	
	$E_{rot1}$	0.000180	0.000190		-0.000054		( 0.000357 )	
	$E_{vib}$	0.005402	0.006239		0.009633		0.009659	
	$E_{elec}$	-1.151419	-1.155366		-1.158729		-1.159076	
T <sub>2</sub>	$E_{tot}$	-1.130901	-1.144174	-13.273	-1.152012	-7.838	-1.152189	-0.177
	$E_{trans}$	0.011457	( 0.020742 )		( 0.056194 )		( 0.056207 )	
	$E_{rot0}$	0.006646	0.007375		( 0.044988 )		( 0.045094 )	
	$E_{rot1}$	0.000125	0.000119		-0.000031		( 0.000225 )	
	$E_{vib}$	0.004508	0.005233		0.007687		0.007698	
	$E_{elec}$	-1.153635	-1.156900		-1.159668		-1.159887	

表 4 には H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> 分子に対して TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, TR<sub>1</sub>F-NOMO/MP2 法を用いて計算した結果を示す。NOMO/HF 計算と同様に、全エネルギーは TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-NOMO/MP2 の順で減少する。表 1 と比べると 0 次の RF 効果に対応するエネルギー  $|AE_{R_0F}|$  は HF から MP2 手法で著しく減少している。一方、TF 効果  $|AE_{TF}|$  は HF と MP2 レベルにおいてほとんど変化していない。1 次の RF 効果に対応するエネルギー  $|AE_{R_1F}|$  は極めて小さいので、TR<sub>0</sub>F 手法は相関手法においても化学的精度を達成する上でよい近似となっている。

TRF と多体効果を含む TRF-NOMO/MP2 と TRC-NOMO/HF 法のエネルギー差は H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対して -91.1, -75.2, -67.9 mhartree である。TRF と多体効果の加算性は成り立つが、異なるレベルではそれらの寄与は変わる。このことは TRF 効果が多体効果とは独立ではないことを指し、NOMO 計算において計算精度を向上させるためには両方の効果を考えることが重要であることを示している。

$E_{trans}$ ,  $E_{rot0}$ ,  $E_{rot1}$ ,  $E_{vib}$ ,  $E_{elec}$  の各エネルギー成分に関して、

表 1 と同様な傾向が表 4 でも見られる。表 1 において、HF レベルでの  $E_{vib}^{TF}$  は  $E_{vib}^{TRC}$ ,  $E_{vib}^{TR_0F}$ ,  $E_{vib}^{TR_1F}$  よりも実験値の ZPE に近い。しかし、多体効果により  $E_{vib}^{TF}$ ,  $E_{vib}^{TR_0F}$ ,  $E_{vib}^{TR_1F}$  は減少する。結果として、実験値 ZPE からの  $E_{vib}^{TF}$  の差は MP2 手法によって増加し、 $E_{vib}^{TR_0F}$ ,  $E_{vib}^{TR_1F}$  の実験値からの差は減少する。したがって、HF レベルでの TF 手法による実験値とのよい一致は回転の分離と多体効果の打ち消しあいによるものであると考えられる。

表 5 には H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> 以外の小さな分子に対する TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, TR<sub>1</sub>F-NOMO/MP2 計算の結果を示す。e-e, e-n, n-n の寄与を含む相関エネルギーを括弧内に示す。多体効果は核電荷や原子核と電子数の増加と共にますます重要となる。相関エネルギーは並進と回転の混入の除去による効果にほぼ匹敵する。全エネルギーは全ての分子に対して TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-NOMO/MP2 法の順で減少している。一方、TR<sub>0</sub>F と TR<sub>1</sub>F のエネルギー差はかなり小さく 1 mhartree 以下である。この傾向は HF 法の場合と同じである。したがって、近似的な 0 次の取り扱いには回転の混入を除去する

**Table 5.** Total energies (in hartree) of several small molecules calculated by the TRC-, TF-, TR<sub>0</sub>F-, and TR<sub>1</sub>F-NOMO/MP2 methods.

	TRC	TF	$-E^{\text{TF}}$	TR <sub>0</sub> F	$-E^{\text{R}_0\text{F}}$	TR <sub>1</sub> F	$-E^{\text{R}_1\text{F}}$
Li <sub>2</sub>	-14.697667 ( -144.220 )	-14.794092 ( -150.892 )	-96.425	-14.872552 ( -108.996 )	-78.460	-14.872556 ( -109.000 )	-0.004
B <sub>2</sub>	-48.585915 ( -415.244 )	-48.796114 ( -413.191 )	-210.198	-48.972819 ( -301.563 )	-176.705	-48.972831 ( -301.572 )	-0.012
N <sub>2</sub>	-108.412959 ( -775.726 )	-108.809830 ( -789.147 )	-396.870	-109.107783 ( -565.997 )	-297.953	-109.107798 ( -566.012 )	-0.015
F <sub>2</sub>	-197.860037 ( -1056.428 )	-198.462909 ( -1101.868 )	-602.872	-198.867987 ( -780.356 )	-405.077	-198.867997 ( -780.366 )	-0.010
H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1.261926 ( -69.100 )	-1.278850 ( -68.004 )	-16.923	-1.292210 ( -52.329 )	-13.360	-1.292606 ( -52.787 )	-0.396
BH <sub>3</sub>	-26.174954 ( -275.965 )	-26.337320 ( -237.460 )	-162.366	-26.363152 ( -239.154 )	-25.832	-26.363193 ( -239.187 )	-0.041
CH <sub>4</sub>	-39.937333 ( -418.490 )	-40.147101 ( -367.335 )	-209.767	-40.168661 ( -367.482 )	-21.560	-40.168842 ( -367.504 )	-0.181
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-77.563113 ( -720.885 )	-77.806160 ( -713.050 )	-243.047	-77.919316 ( -659.266 )	-113.156	-77.918563 ( -658.934 )	0.753

$$^a \Delta E^{\text{TF}} = E_{\text{tot}}^{\text{TF}} - E_{\text{tot}}^{\text{TRC}} \quad (\text{in mhartree})$$

$$^b \Delta E^{\text{R}_0\text{F}} = E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}} - E_{\text{tot}}^{\text{TF}} \quad (\text{in mhartree})$$

$$^c \Delta E^{\text{R}_1\text{F}} = E_{\text{tot}}^{\text{TR}_1\text{F}} - E_{\text{tot}}^{\text{TR}_0\text{F}} \quad (\text{in mhartree})$$

のに十分であり、回転演算子に対する変位  $\Delta \mathbf{r}$  に関する Taylor 展開は MP2 レベルの計算においても妥当である。

## 5. NON-BO 問題に対するエネルギー勾配

### 5.1. NOMO/HF-gradient 法

本節では、NOMO 法において基底関数中心に対する解析的エネルギー勾配法を開発することにより、基底関数中心の最適化と  $\{\mathbf{R}_0\}$  の定量的な見積りを目指した研究を紹介する。

TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF における全エネルギーは、

$$E_{\text{TRC}} = \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e T_{\mu\nu}^e + \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n T_{\mu\nu}^n + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^e \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^n \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n P_{\lambda\sigma}^n \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle,$$

(5.1)

$$E_{\text{TF}} = \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e T_{\mu\nu}^e + \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n T_{\mu\nu}^n + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^e \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^n \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n P_{\lambda\sigma}^n \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle$$

$$- \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^T - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^T$$

$$= E_{\text{TRC}} - \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^T - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^T, \quad (5.2)$$

$$E_{\text{TRF}} = \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e T_{\mu\nu}^e + \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n T_{\mu\nu}^n + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^e \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle$$

$$+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^n \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n P_{\lambda\sigma}^n \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle$$

$$- \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^T - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^T$$

$$- \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{\text{R}_0} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^{\text{R}_0} + O(\Delta \mathbf{r})$$

$$= E_{\text{TF}} - \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{\text{R}_0} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^{\text{R}_0} + O(\Delta \mathbf{r}),$$

(5.3)

と書ける。ここで、

$$T_{\mu\nu}^T = -\frac{1}{2M} \langle \mu | \nabla^2 | \nu \rangle, \quad (5.4)$$

$$T_{\mu\nu}^{\text{R}_0} = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{2I_{\alpha}^0} \langle \mu | \hat{L}_{\alpha}^0 | \nu \rangle, \quad (5.5)$$

$$\langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^T = -\frac{1}{M} (\langle \mu | \nabla | \nu \rangle \cdot \langle \lambda | \nabla | \sigma \rangle \mp \langle \mu | \nabla | \sigma \rangle \cdot \langle \lambda | \nabla | \nu \rangle), \quad (5.6)$$

$$\langle \mu\lambda \| \nu\sigma \rangle^{\text{R}_0} = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{I_{\alpha}^0} (\langle \mu | \hat{L}_{\alpha}^0 | \nu \rangle \cdot \langle \lambda | \hat{L}_{\alpha}^0 | \sigma \rangle \mp \langle \mu | \hat{L}_{\alpha}^0 | \sigma \rangle \cdot \langle \lambda | \hat{L}_{\alpha}^0 | \nu \rangle),$$

(5.7)

$$P_{\mu\nu}^e = \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i}^* C_{\nu i}, \quad (5.8)$$

$$P_{\mu\nu}^n = \sum_I^{\text{occ}} C_{\mu I}^* C_{\nu I}, \quad (5.9)$$

$$P = \begin{bmatrix} P^e & 0 \\ 0 & P^n \end{bmatrix}. \quad (5.10)$$

である。 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 原子核または電子の基底関数を表す。 $\Delta r_\mu$ に関して1次以上の項は $O(\Delta r)$ で表した。式(5.4)と(5.5)は、それぞれ並進と回転演算子に含まれる1粒子演算子の積分を表している。式(5.6)と(5.7)は、それぞれ並進と0次の回転演算子に対する2粒子演算子の積分である。また、式(5.6), (5.7)のプラスとマイナスの符号は、それぞれフェルミ粒子とボーズ粒子を表している。

TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF法に対する解析的エネルギー勾配は、基底関数中心 $\mathbf{X}$ に関する微分を考えることによって、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{TRC}}}{\partial \mathbf{X}} &= \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e \frac{\partial T_{\mu\nu}^e}{\partial \mathbf{X}} + \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n \frac{\partial T_{\mu\nu}^n}{\partial \mathbf{X}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^e \frac{\partial \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle}{\partial \mathbf{X}} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{elec}} P_{\mu\nu}^e P_{\lambda\sigma}^n \frac{\partial \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle}{\partial \mathbf{X}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{nuc}} P_{\mu\nu}^n P_{\lambda\sigma}^n \frac{\partial \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle}{\partial \mathbf{X}} \\ &- \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_{\text{TRC},i} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{X}} - \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} \sum_I^{\text{occ}} \varepsilon_{\text{TRC},I} C_{\mu I}^* C_{\nu I} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{X}}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial E_{\text{TF}}}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial E_{\text{TRC}}}{\partial \mathbf{X}} - \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} \frac{\partial T_{\mu\nu}^T}{\partial \mathbf{X}} - \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle^T}{\partial \mathbf{X}}, \quad (5.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\text{TRF}}}{\partial \mathbf{X}} &= \frac{\partial E_{\text{TF}}}{\partial \mathbf{X}} - \sum_{\mu\nu}^{\text{all}} P_{\mu\nu} \frac{\partial T_{\mu\nu}^{\text{R}_0}}{\partial \mathbf{X}}, \\ &- \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{\text{all}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \frac{\partial \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle^{\text{R}_0}}{\partial \mathbf{X}} + O(\Delta r), \end{aligned} \quad (5.13)$$

と導出される。ここで、以下の関係を用いた。

$$2 \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial \mathbf{X}} C_{\nu i} S_{\mu\nu} = - \sum_{\mu\nu}^{\text{elec}} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{X}}, \quad (5.14)$$

$$2 \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} \frac{\partial C_{\mu I}^*}{\partial \mathbf{X}} C_{\nu I} S_{\mu\nu} = - \sum_{\mu\nu}^{\text{nuc}} C_{\mu I}^* C_{\nu I} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{X}}. \quad (5.15)$$

$\{\varepsilon_{\text{TRC},i}\}$ と $\{\varepsilon_{\text{TRC},I}\}$ は $\{\varepsilon_{\text{TF},i}\}$ と $\{\varepsilon_{\text{TF},I}\}$ で置き換える必要があるため、式(5.12)の最初の第1項、つまり、 $\partial E_{\text{TRC}}/\partial \mathbf{X}$ は式(5.11)とは等しくないことに注意する必要がある。更に、軌道係数 $\{C_{\mu i}\}$ と $\{C_{\mu I}\}$ も等しくないため、TF-NOMO/HF計算で得られた密度行列を用いる必要がある。同様に、式(5.13)の $\partial E_{\text{TF}}/\partial \mathbf{X}$ に現れる軌道エネルギー、軌道係数、密度行列もTRF-NOMO/HF計算で得られたものを用いる必要がある。

式(5.13)における以下の微分、

$$\frac{\partial T_{\mu\nu}^{\text{R}_0}}{\partial \mathbf{X}}, \quad (5.16)$$

$$\frac{\partial \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle^{\text{R}_0}}{\partial \mathbf{X}}, \quad (5.17)$$

を計算する際には、基底関数だけでなく回転演算子に対する微分も考慮する必要がある。これは、式(3.27)で表される回転演算子が基底関数中心を変数として含むためである。回転演算子に対する基底関数中心の微分は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{T}_{\text{R}}}{\partial \mathbf{X}} &= \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{I_{\alpha}^0} \left( \sum_{\mu} \hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \frac{\partial \hat{L}_{\alpha,\mu}^0}{\partial \mathbf{X}} + \sum_{\mu<\nu} \left( \frac{\partial \hat{L}_{\alpha,\mu}^0}{\partial \mathbf{X}} \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 + \hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \frac{\partial \hat{L}_{\alpha,\nu}^0}{\partial \mathbf{X}} \right) \right) \\ &- \sum_{\alpha}^{x,y,z} \frac{1}{2I_{\alpha}^0} \frac{\partial I_{\alpha}^0}{\partial \mathbf{X}} \left( \sum_{\mu} \hat{L}_{\alpha,\mu}^0{}^2 + 2 \sum_{\mu<\nu} \hat{L}_{\alpha,\mu}^0 \hat{L}_{\alpha,\nu}^0 \right) + O(\Delta r), \end{aligned} \quad (5.18)$$

より計算される。

上述の解析的エネルギー勾配は原子核に働く従来の力には対応しない。これはNBFの不完全性によって生じたものである。したがって、この勾配はPulay力<sup>66</sup>に対応する。

エネルギー勾配を用いることで、TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF法に対するNBFとEBFの基底関数中心を最適化することができる。原子核の $\{\mathbf{R}_0\}$ はNOMO計算で得られた波動関数を用いて、次のように原子核の位置演算子に対する期待値から見積ることができる。

$$\mathbf{R}_0 = \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{R}} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0^n | \hat{\mathbf{R}} | \Phi_0^n \rangle. \quad (5.19)$$

## 5.2. NOMO/HF-gradient 法の数値検証

本節では, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, HeH<sup>+</sup>, LiH, HF, NaH, HCl, KH, HBr, Li<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> 分子に対して TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF-gradient 法の数値検証を行う。6-311G(d, p)基底を K 原子の EBF として用いた。その他の原子に対しては, cc-pVTZ を EBF として用いた。NBF に対しては(5s5p5d) 原始 GTF を用いた。NBF の指数は, even-tempered scheme<sup>35</sup> を用いて決定した。

TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF-gradient 計算は GAMESS プログラムパッケージ<sup>67</sup> を改良したものをを用いて実行した。Hessian は Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)法<sup>68-71</sup> を用いて数値的に計算した。簡単のために, ここでは並進と回転の主要な部分である原子核の寄与のみに着目した。

表 6 は, MO/HF と TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF-gradient 法で得られた H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> の核間距離を示す。得られた核間距離は, MO 法及び NOMO 法ではそれぞれ平衡核間距離  $R_e$  と平均核間距離  $R_0$  に対応する。MO 法と NOMO 法に対する実験値からの誤差, すなわちそれぞれ  $R_e$  と  $R_0$  からの差を括弧内に示している。実験値及び MO 法で得られた  $R_e$  は, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対してすべて等しい。一方, 実験値の  $R_0$  は, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> の順で同位体効果により減少し, 非

調和性のためにその長さは  $R_e$  よりも長くなる。実際, 実験値の  $R_e$  と  $R_0$  の差は表 6 の括弧内に示すように H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対してそれぞれ 0.0095, 0.0067, 0.0054 Å である。TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 法はこの傾向を再現している。しかし, TRC 手法では  $R_0$  を過大評価する。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> に対する誤差は 0.0254, 0.0160, 0.0119 Å である。これは非調和性の効果に匹敵する誤差である。TF 手法は誤差を改善するが, 依然として  $R_0$  を過大評価する。これに対して, TRF-NOMO/HF 法は非常に高精度な結果を与える。その誤差は 0.002 Å よりも小さい。

この振る舞いは MO/HF と TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 法で得られた核間距離の誤差を示した図 2 において明確に確認することができる。したがって, 混入した並進と回転の分離は平均構造を再現する上で, 少なくとも水素分子に対しては必要不可欠であると結論付けられる。

表 7 には MO/HF と TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF エネルギー勾配法によって得られた水素原子を含む異核二原子分子の核間距離を示す。対応する実験値からの差は括弧内に示す。誤差は分子に依存するが, 平均絶対誤差(MAE)は TRC, TF, TRF 手法の順で減少している。同様な傾向が二乗平均偏差(RMS), 正の最大誤差(Max. (+)), 負の最大誤差(Max. (-))にも見られた。

**Table 6.** Equilibrium and averaged nuclear distances (Å) of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> calculated by the MO/HF and TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF analytic energy gradient methods. The differences from experimental values are shown in parentheses.

Molecule	$R_e$		$R_0$			
	MO/HF	Exptl. <sup>a</sup>	TRC-NOMO/HF	TF-NOMO/HF	TRF-NOMO/HF	Exptl. <sup>a</sup>
H <sub>2</sub>	0.7344 ( -0.0071 )	0.7414	0.7764 ( 0.0254 )	0.7641 ( 0.0131 )	0.7528 ( 0.0019 )	0.7510 [ 0.0095 ]
D <sub>2</sub>	0.7344 ( -0.0072 )	0.7415	0.7642 ( 0.0160 )	0.7553 ( 0.0071 )	0.7475 ( -0.0007 )	0.7482 [ 0.0067 ]
T <sub>2</sub>	0.7344 ( -0.0071 )	0.7414	0.7587 ( 0.0119 )	0.7515 ( 0.0046 )	0.7453 ( -0.0015 )	0.7469 [ 0.0054 ]

<sup>a</sup>Ref. 65

**Table 7.** Equilibrium and averaged nuclear distances (Å) for heteronuclear diatomic molecules calculated by the MO/HF and TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF analytic energy gradient methods. The differences from experimental values are shown in parentheses.

Molecule	$R_e$		$R_0$				
	MO/HF	Exptl. <sup>a</sup>	TRC-NOMO/HF	TF-NOMO/HF	TRF-NOMO/HF	Exptl. <sup>a</sup>	
HeH <sup>+</sup>	0.7713 ( -0.0030 )	0.7743	0.8306 ( 0.0409 )	0.8209 ( 0.0311 )	0.7859 ( -0.0039 )	0.7898	
LiH	1.6066 ( 0.0109 )	1.5957	1.6398 ( 0.0327 )	1.6358 ( 0.0287 )	1.6217 ( 0.0146 )	1.6071	
KH	2.3092 ( 0.0667 )	2.2425	2.3422 ( 0.0862 )	2.3416 ( 0.0856 )	2.3258 ( 0.0697 )	2.2560	
NaH	1.9185 ( 0.0311 )	1.8874	1.9463 ( 0.0457 )	1.9445 ( 0.0439 )	1.9327 ( 0.0321 )	1.9006	
HF	0.8979 ( -0.0189 )	0.9168	0.9154 ( -0.0103 )	0.9161 ( -0.0095 )	0.9103 ( -0.0153 )	0.9257	
HCl	1.2672 ( -0.0073 )	1.2746	1.2918 ( 0.0079 )	1.2915 ( 0.0076 )	1.2810 ( -0.0028 )	1.2839	
HBr	1.4079 ( -0.0065 )	1.4144	1.4328 ( 0.0085 )	1.4326 ( 0.0083 )	1.4216 ( -0.0027 )	1.4243	
MAE <sup>b</sup>	...	0.0206	...	0.0332	...	0.0307	...
RMS <sup>c</sup>	...	0.0293	...	0.0423	...	0.0401	...
Max. (+) <sup>d</sup>	...	0.0667	...	0.0862	...	0.0856	...
Max. (-) <sup>e</sup>	...	-0.0189	...	-0.0103	...	-0.0095	...

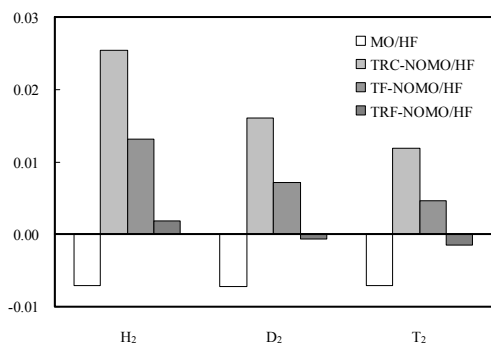
<sup>a</sup>Reference 65.

<sup>b</sup>Mean absolute error.

<sup>c</sup>Root mean square error.

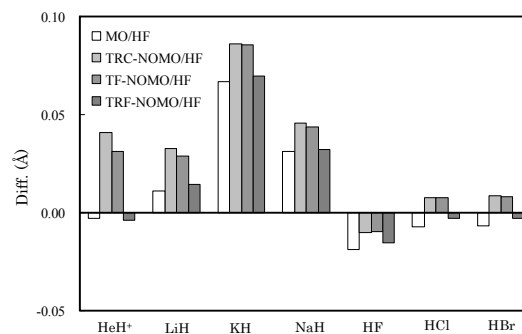
<sup>d</sup>Maximum positive deviation.

<sup>e</sup>Maximum negative deviation.



**Figure 2.** Differences of equilibrium and averaged nuclear distances (Å) from experimental values of  $H_2$ ,  $D_2$ , and  $T_2$  calculated by the MO/HF and TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF analytic energy gradient methods.

図3にはMO/HFとTRC-, TF-, TRF-NOMO/HFエネルギー勾配法によって得られた核間距離の誤差を示す。HF分子を除いて、上述の誤差がTRC, TF, TRF手法の順で減少する傾向はこの図より明らかである。更に、TRF-NOMO/HF計算の誤差は大きさに関わらず、MO/HFの誤差に非常に近づくことがわかる。例えば、MO/HFとTRF-NOMO/HF法で得られたK-H間距離の誤差は0.0667, 0.0697 Åである。H-F間距離に対しては-0.0189, -0.0153 Åである。MO/HF法における誤差は電子相関つまりe-e相関



**Figure 3.** Differences of equilibrium and averaged nuclear distances (Å) from experimental values of heteronuclear diatomic molecules calculated by the MO/HF and TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF analytic energy gradient methods.

の欠如によるものである。NOMO法では、多体効果はe-e相関だけでなくe-nとn-n相関を含む。NOMO法における多体効果に関する研究<sup>37,40</sup>において、エネルギー的にはn-n相関は非常に小さいが、e-n相関はe-e相関に匹敵することが明らかにされている。しかし、今回の結果は $R_0$ を見積り際には、e-n相関効果はe-e相関効果よりも寄与が小さいことを示唆している。それぞれの相関効果が $R_0$ の見積りに与える定量的な影響を議論するためには、NOMO/CI, MP2, CC法などによる系統的な検討が必要と

**Table 8.** Equilibrium and averaged nuclear distances (Å) for homonuclear diatomic molecules calculated by the MO/HF and TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF analytic energy gradient methods. The differences from experimental values are shown in parentheses.

Molecule	$R_e$		$R_0$			
	MO/HF	Exptl. <sup>a</sup>	TRC-NOMO/HF	TF-NOMO/HF	TRF-NOMO/HF	Exptl. <sup>a</sup>
$Li_2$	2.7824 ( 0.1095 )	2.6729	2.7972 ( 0.1173 )	2.7933 ( 0.1134 )	2.7880 ( 0.1081 )	2.6799
$B_2^b$	1.6375 ( 0.0475 )	1.5900	1.6331 ( 0.0389 )	1.6352 ( 0.0410 )	1.6370 ( 0.0428 )	1.5942
$C_2$	1.2406 ( -0.0019 )	1.2425	1.2393 ( -0.0063 )	1.2400 ( -0.0055 )	1.2405 ( -0.0050 )	1.2456
$N_2$	1.0669 ( -0.0308 )	1.0977	1.0660 ( -0.0340 )	1.0665 ( -0.0336 )	1.0668 ( -0.0333 )	1.1001
$O_2^b$	1.1586 ( -0.0489 )	1.2075	1.1558 ( -0.0584 )	1.1568 ( -0.0574 )	1.1576 ( -0.0566 )	1.2142
$F_2$	1.3283 ( -0.0836 )	1.4119	1.3258 ( -0.0917 )	1.3265 ( -0.0909 )	1.3271 ( -0.0903 )	1.4175
$Na_2$	3.1933 ( 0.1144 )	3.0789	3.2002 ( 0.1169 )	3.1983 ( 0.1150 )	3.1971 ( 0.1138 )	3.0832
$Si_2^b$	2.1407 ( 0.2515 )	1.8892	2.1407 ( 0.2490 )	2.1410 ( 0.2494 )	2.1411 ( 0.2494 )	1.8917
$P_2$	1.8565 ( -0.0369 )	1.8934	1.8556 ( -0.0401 )	1.8558 ( -0.0399 )	1.8559 ( -0.0399 )	1.8958
$S_2^b$	1.8711 ( -0.3749 )	2.2460	1.8696 ( -0.3791 )	1.8699 ( -0.3788 )	1.8700 ( -0.3787 )	2.2487
$Cl_2$	1.9837 ( -0.0042 )	1.9879	1.9823 ( -0.0086 )	1.9825 ( -0.0084 )	1.9825 ( -0.0084 )	1.9909
$K_2$	4.2011 ( 0.2960 )	3.9051	4.2098 ( 0.3019 )	4.2091 ( 0.3012 )	4.2089 ( 0.3010 )	3.9079
$Br_2$	2.2749 ( -0.0061 )	2.2811	2.2724 ( -0.0109 )	2.2724 ( -0.0109 )	2.2724 ( -0.0109 )	2.2833
MAE <sup>c</sup>	...	0.1082	...	0.1112	...	0.1106
RMS <sup>d</sup>	...	0.1594	...	0.1619	...	0.1610
Max. (+) <sup>e</sup>	...	0.2960	...	0.3019	...	0.3010
Max. (-) <sup>f</sup>	...	-0.3749	...	-0.3791	...	-0.3787

<sup>a</sup>Reference 25.

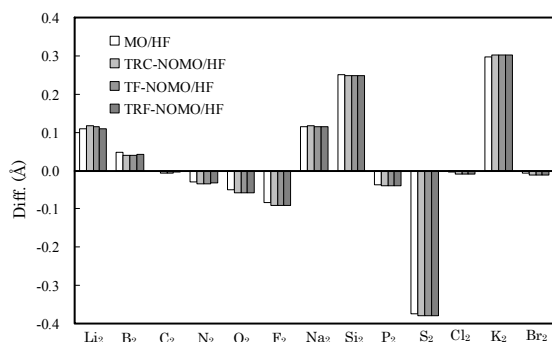
<sup>b</sup>Triplet state.

<sup>c</sup>Mean absolute error.

<sup>d</sup>Root mean square error.

<sup>e</sup>Maximum positive deviation.

<sup>f</sup>Maximum negative deviation.



**Figure 4.** Differences of equilibrium and averaged nuclear distances (Å) from experimental values of homonuclear diatomic molecules calculated by the MO/HF and TRC-, TF-, and TRF-NOMO/HF analytic energy gradient methods.

なる。NOMO/MP2 法による予備的な検討では、上記の予想を支持する結果を得ている。

表 8 には MO/HF と TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF エネルギー勾配法によって得られた様々な等核二原子分子に対する核間距離を示す。表 8 の括弧内に示された誤差を図 4 に図解した。以前の研究<sup>37,40</sup>と同様に原子核の質量の増加と共にエネルギー的な変化は増加するが、 $R_0$ を見積る際の並進と回転の分離効果は小さくなる。このことは原子核の質量の増加と共にその量子効果が減少していることを意味している。図 4 に示した誤差は主に系に依存し、MO/HF と TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF といった計算手法に対する依存性は小さい。したがって、e-e 相関は MO 法と同様に NOMO 法においても核間距離を見積る際には重要であるように思われる。

## 6. NON-BO 問題に対する励起状態手法

### 6.1 NOMO/CI 法

NOMO/HF 及び MP2 法は、基底状態における原子核と電子の波動関数を同時に決定することができる。ここでは NOMO 法を励起状態へと拡張することを試みる。第 2 節で述べたように、式(2.12)で与えられる NOMO/FCI 手法は完全系を用いることで、基底状態及び励起状態に対して原理的には厳密な原子核と電子の波動関数を与える。従来の MO 法において、励起状態に対する簡便な手法としては 1 粒子励起演算子を用いた CI (CIS)法がある。CIS 法を NOMO 法へと拡張することによって、高精度ではないが原子核と電子の励起状態を与えることが期待される。

$$\Psi_{\text{CIS}} = \hat{C}_1 \Phi_0. \quad (6.1)$$

NBF として用いた GTF は主に振動基底状態を再現するため、NOMO/CIS 法は振動励起状態を記述すると考えられる。 $\{C_i^A\}$  と  $\{C_i^a\}$  のような CI 係数は変分的、すなわち、CI 行列の対角化によって決定される。

NOMO/CI 法は、振動励起状態だけでなく並進及び回転励起状態も与える。通常、NOMO 計算では NBF として GTF を用いるため、並進・回転運動の記述に適さない。そこで、TF-あるいは TRF-NOMO/HF (あるいは MP2) 法では並進・回転運動の寄与を基底状態のエネルギーから除去している。しかし、核の波動関数には  $3M^3$  自由度の運動が含まれている。そのため、TF-あるいは TRF-NOMO/CI 計算は、信頼できる振動励起状態のほかに並進・回転運動の一部を含んだ非物理的な状態を与えるという欠点を持つ。この状態は、文献 62 では偽状態と呼ばれ、詳細な議論が行われている。

### 6.2 NOMO/GCM 法

本節では振動励起状態を決定するもう一つの方法として生成座標法(generator coordinate method; GCM)を説明する。GCM では、複数の座標の組の線形結合で表される波動関数を用いる。GCM は核物理の分野において核子の集合体を表現するために Wheeler ら<sup>72,73</sup>によって初めて提案された。Lathouwers ら<sup>74-76</sup>は GCM 手法を分子系に適用し、水素原子の振動状態を見積った。Shigeta ら<sup>43</sup>は初めて non-BO 問題において GCM を定式化した。そこで用いられた Hamiltonian には、並進と回転運動が含まれていた。我々は更に、GCM 手法と TRF-NOMO 法を組み合わせた TRF-NOMO/GCM<sup>42</sup>を提案した。

GCM 手法では、異なる分子構造に対応する様々な座標の組  $\{\alpha\}$  を用いる。異なる座標の組に対して TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 法の波動関数を  $\Phi_0(\alpha)$  として表すと、GCM 波動関数はそれらの線形結合で次のように書ける。

$$\Psi_{\text{GCM}} = \sum_{\alpha} C(\alpha) \Phi_0(\alpha). \quad (6.2)$$

ここで、 $C(\alpha)$  は座標の組  $\alpha$  に対する GCM 重み係数を表している。これは以下の変分法により決定される。

$$\frac{\partial}{\partial C(\alpha)} \frac{\langle \Psi_{\text{GCM}} | \hat{H} | \Psi_{\text{GCM}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{GCM}} | \Psi_{\text{GCM}} \rangle} = 0. \quad (6.3)$$

すなわち、 $\{C(\alpha)\}$  と  $\{\Phi_0(\alpha)\}$  は CI 係数や励起配置に対する単一行列式と類似している。よって、CI 係数を得るための同様な手順が利用できる。しかし、GCM と CI 手法の大きな違いは直交性であり、 $\{\Phi_0(\alpha)\}$  は非直交となる。これは異なる座標の組に属する NO と MO が直交していないためである。同一の座標の組に属する場合には直交関係は NOMO/HF 計算の手順において満たされる。したがって、GCM 計算において Hamiltonian と重なり行列を構築する際に非直交軌道に対する余分な計算が必要となる。

更に、TRF 手法では以下の手順が必要となる。GCM 波動関数を構築するために、全ての座標の組  $\{\alpha\}$  に対して TRF-NOMO/HF 計算を実行する。それぞれの座標の組  $\{x_{\mu}^0(\alpha)\}$  の中心を決定するために、座標の組  $\alpha$  に対して個々



に決定された擬 COM 座標  $\mathbf{x}_c^0(\alpha)$  を特定し,  $\{\mathbf{x}_\mu^0(\alpha)\}$  で定義される剛体回転子に対する慣性主軸の配置を決定する。ここで, 擬 COM 座標と慣性主軸は式(3.29)–(3.33)と同様にして見積る。 $\{\mathbf{x}_\mu^0\}$  の代わりに, それぞれの座標の組  $\{\mathbf{x}_\mu^0(\alpha)\}$  を中心として使う。

次に, TRF-NOMO/GCM 計算に対して新しい剛体回転子を定義する。これは GCM 座標  $\{C(\alpha)\}$  を用いた座標の組  $\{\mathbf{x}_\mu^0(\alpha)\}$  の中心を構成する。次のように  $\mu$  番目の粒子に対する平均化された中心,

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_\mu^0 &= \langle \Psi_{\text{GCM}} | \hat{\mathbf{x}}_\mu | \Psi_{\text{GCM}} \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \beta} C(\alpha)^* C(\beta) \langle \phi(\alpha) | \hat{\mathbf{x}}_\mu | \phi(\beta) \rangle, \end{aligned} \quad (6.4)$$

を見積る際に,  $\{\mathbf{x}_\mu^0\}$ ,  $\mathbf{I}^0$ ,  $\mathbf{U}$ ,  $\{\mathbf{r}_\mu^0\}$  を計算する手順は TRF-NOMO/HF 法つまり式(3.29)–(3.32)と完全に同じである。しかし, 平均化された中心  $\{\mathbf{x}_\mu^0\}$  は変分法で決定される GCM 係数  $\{C(\alpha)\}$  すなわち式(6.3)に依存する。したがって, TRF-NOMO/GCM 計算はエネルギーと共に係数を収束させるために反復的に解く必要がある。一方, TRC Hamiltonian に対する GCM 計算つまり TRC-NOMO/GCM

は剛体回転子の主慣性モーメントを必要としないため, 反復的な手順は必要ない。

TRC-, TRF-NOMO/GCM 計算手順を図 5 のフローチャートにまとめる。TRC-NOMO/GCM の場合, 上述のように反復的な手順は必要としない。TRF-NOMO/GCM の場合の手順は以下の通りである。

1.  $\phi(\alpha)$  を得るために  $\alpha$  のそれぞれの座標に対する TRF-NOMO/HF 方程式を解く。
2. TRF-NOMO/GCM Hamiltonian を構築するために AO 積分を MO 積分に変換する。
3. GCM 剛体回転子に対する主慣性モーメントを見積る。
4.  $\hat{L}_{r,\mu}^0(\alpha)$  と  $I_r^0(\alpha)$  の線形結合で構築された GCM 剛体回転子に対する角運動量  $\hat{L}_{r,\mu}^0$  と慣性モーメント  $I_r^0$  を用いて TRF-NOMO/GCM Hamiltonian を構築する。
5.  $\{C(\alpha)\}$  を得るために TRF-NOMO/GCM Hamiltonian を対角化する。
6. 全エネルギーを見積る。全エネルギーが収束していない場合, 新しい重み係数  $\{C(\alpha)\}$  を用いてステップ 3 に戻る。

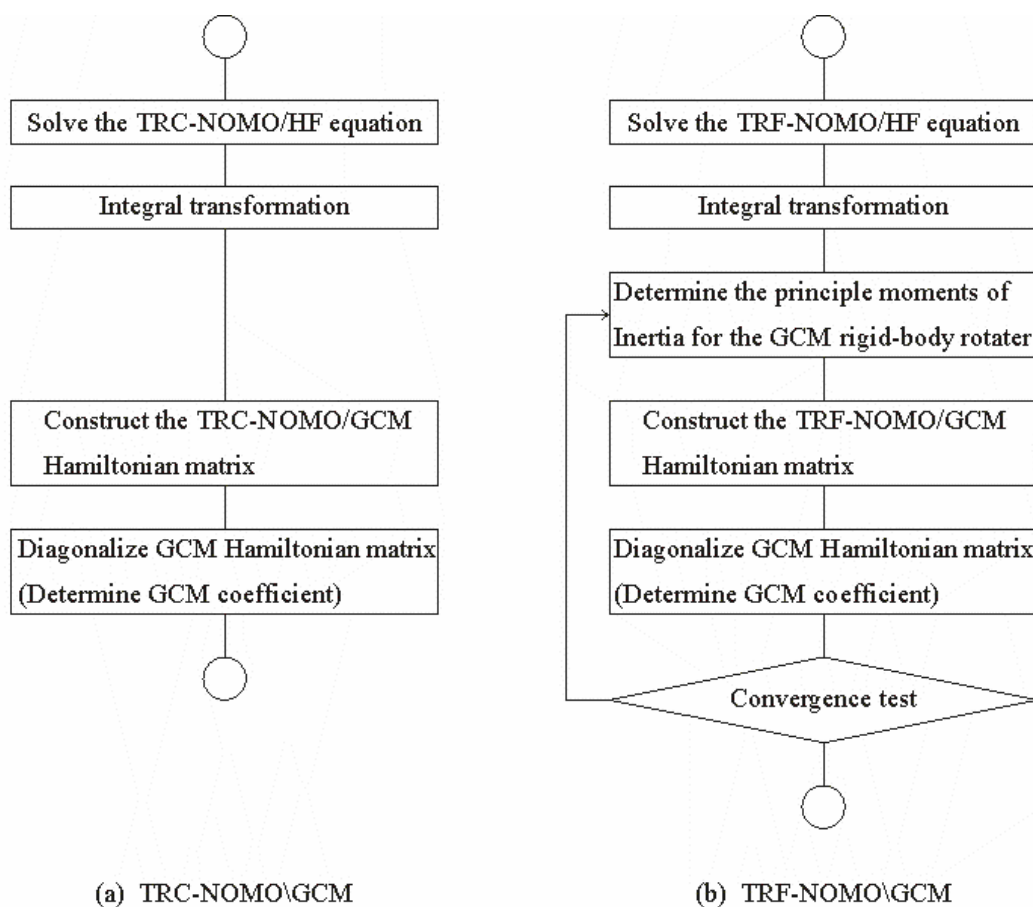


Figure 5. Flowcharts of the TRC-NOMO/GCM (a) and the TRF-NOMO/GCM (b).

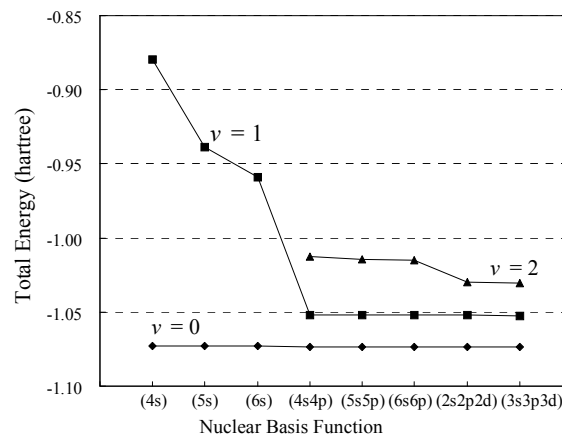
### 6.3 NOMO/CI 法と GCM の数値検証

本節では NOMO/CI 法及び GCM の数値検証について述べる。最初に、 $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $HeH^+$ ,  $LiH$ ,  $H_3^+$  に対する TF-NOMO/CIS の計算結果を示す。Dunning<sup>64</sup> の cc-pVTZ 基底関数を EBF として用いた。(ns), (nsnp), (nsnpnd) 基底関数を NBF として用いた。6.1 節で紹介した偽状態は、対称性から容易に判断でき、ここでは除外した。

図 6 には様々な NBF を用いた TF-NOMO/HF と CIS 計算によって得られた  $H_2$  の基底状態と振動励起状態 ( $v = 0, 1, 2$ ) のエネルギー差を示す。これらの状態に対する全エネルギーは NBF の増加と共に減少するが、基底状態エネルギーの依存性は小さいことがわかる。第 1 励起状態 ( $v = 1$ ) の全エネルギーは p 型関数を加えることで収束しているように思われる。第 2 励起状態 ( $v = 2$ ) は d 型関数を加えるまで収束していない。この傾向は第 1, 2 励起状態の調和振動子の厳密な波動関数に対応する。

表 9 は、様々な NBF を用いて TF-NOMO/CIS 法で計算された  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$  分子の振動 ( $v = 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$ ) 及び電子励起状態 ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) のエネルギーを示す。比較として、実験値<sup>58</sup> と従来の MO/CIS 計算の結果を載せた。言うまでもないが、従来の MO/CIS 法では振動励起状態エネルギーを求めることはできない。表 9 のデータは分子座標に対する MO/HF エネルギーの 2 次微分である Hessian 行列を用いた振動数計算によって見積っている。

$v = 0 \rightarrow 1, 0 \rightarrow 2$  に対する  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$  の振動励起エネルギーは、図 6 に見られるように s 型 NBF のみを用いた場合過大評価される。(nsnp) NBF を用いると、 $v = 0 \rightarrow 1$  に対する計算された励起エネルギーは実験値に近づく。 $v = 0 \rightarrow 2$  に対しては、(nsnp) NBF を用いて計算された励起エネルギーは実験値と比べると 50 % 以上過大評価される。この過大評価は d 型関数を加えることで改善される。



**Figure 6.** NBF dependence of the total energies of  $H_2$  in the ground and vibrational excited states ( $v = 0, 1$ , and  $2$ ) calculated by the TF-NOMO/HF and CIS methods.

しかし、(3s3p3d) NBF を用いた TF-NOMO/CIS 計算の結果は依然として実験値の振動励起エネルギーを 10–20% 過大評価する。TF-NOMO/CIS 法で計算された電子励起エネルギーは約 15% 実験値よりも大きくなる。この誤差の主な原因は電子相関の欠如によるものと考えられる。実際、MO/HF レベルや MO/CIS での振動数計算は、同様に振動及び電子励起エネルギーを過大評価する。

TF-NOMO/CIS 法で得られた電子励起エネルギーは、一般的に MO/CIS 法で得られたものよりも小さくなる。更に、2 つの方法の差は質量の増加すなわち  $H_2 \rightarrow D_2 \rightarrow T_2$  の順で小さくなる。この理由は TF-NOMO/CIS と MO/CIS はそれぞれ垂直励起と断熱励起エネルギーを与えるからである。

表 9 には、Tachikawa<sup>40</sup> による MCMO-FCI の結果をも示

**Table 9.** Vibrational and electronic excitation energies (in  $cm^{-1}$ ) of  $H_2$ ,  $D_2$ , and  $T_2$  calculated by the TF-NOMO/CIS method, comparing with MO/CIS and TF-NOMO/FCI results and experiments.

Method	EBF	NBF	$H_2$			$D_2$			$T_2$			
			$v = 0 \rightarrow 1$	$v = 0 \rightarrow 2$	$S_0 \rightarrow S_1$	$v = 0 \rightarrow 1$	$v = 0 \rightarrow 2$	$S_0 \rightarrow S_1$	$v = 0 \rightarrow 1$	$v = 0 \rightarrow 2$	$S_0 \rightarrow S_1$	
TF-NOMO/CIS	cc-pVTZ	(4s)	42,483	—	107,828	25,165	—	108,404	18,335	—	108,674	
		(5s)	29,487	—	107,819	18,159	—	108,412	14,368	—	108,677	
		(6s)	25,045	—	107,818	17,025	—	108,413	14,385	—	108,677	
			(2s2p)	4,836	35,693	107,135	3,765	19,155	108,484	3,419	12,919	108,768
			(3s3p)	4,773	15,270	106,485	3,536	9,639	107,336	2,929	8,111	107,682
			(4s4p)	4,724	13,296	106,257	3,421	9,553	107,330	2,817	8,085	107,833
			(5s5p)	4,716	12,912	106,233	3,408	9,471	107,353	2,812	7,867	107,841
			(6s6p)	4,716	12,840	106,232	3,407	9,431	107,354	2,812	7,839	107,840
			(2s2p2d)	4,780	9,642	106,689	4,192	7,797	108,026	4,059	7,318	108,504
			(3s3p3d)	4,655	9,406	106,556	3,549	7,026	107,628	2,929	5,843	108,043
MO/CIS	cc-pVTZ		4,488	—	110,052	3,174	—	110,052	2,594	—	110,052	
FCI-MCMO (TF-NOMO/FCI)	(6s3p)	(1s1p)	6,524	—	—	5,086	—	—	4,384	—	—	
	(6s3p1d)	(1s1p)	6,700	—	—	5,089	—	—	4,386	—	—	
	(6s3p)	(3s3p)	4,194	—	—	3,017	—	—	2,487	—	—	
	(6s3p1d)	(3s3p)	4,182	—	—	3,006	—	—	2,477	—	—	
Exptl. <sup>a</sup>			4,161	8,087	91,700	2,994	5,869	91,697	2,465	4,849	91,696	

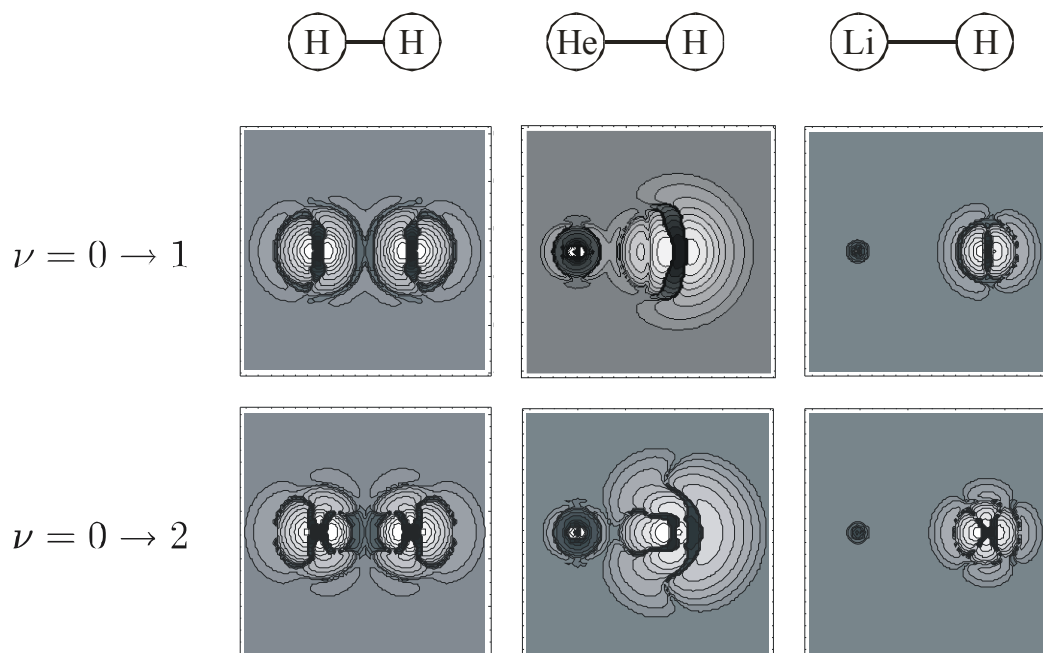


Figure 7. Nuclear density difference maps for the vibrational excitations ( $\nu = 0 \rightarrow 1$  and  $0 \rightarrow 2$ ) of  $\text{H}_2$ ,  $\text{HeH}^+$ , and  $\text{LiH}$ .

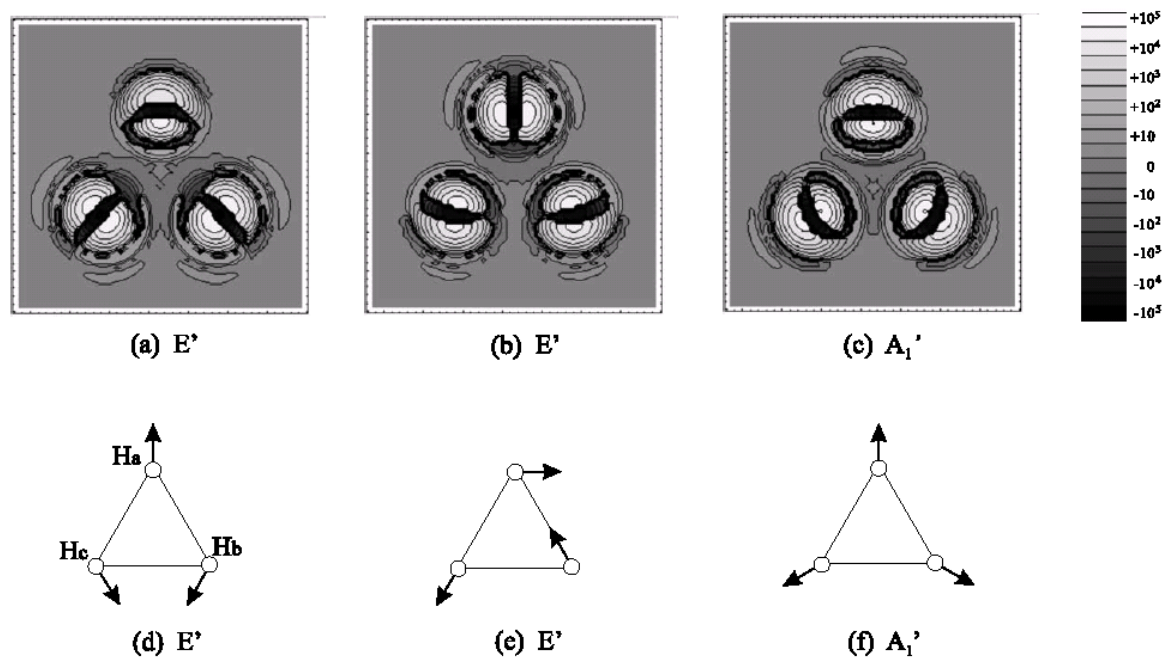


Figure 8. Nuclear density difference maps for the three vibrational excitations of  $\text{H}_3^+$  (a-c) and schematic illustration for the three normal modes of  $\text{H}_3^+$  (d-f).

している。これは我々の分類では、TF-NOMO/FCI に対応する。TF-NOMO/CIS 計算よりも小さな NBF を用いているが、基底関数中心とその指数は変分法により決定されている。FCI の結果は実験値と極めて一致している。

図 7 には TF-NOMO/CIS 法によって得られた  $\text{H}_2$ ,  $\text{HeH}^+$ ,  $\text{LiH}$  の振動基底と励起状態間 ( $\nu = 1$  と  $2$ ) の核密度差を示す。NBF と EBF としては (3s3p3d) と cc-pVTZ を用いた。  $p_z$  と

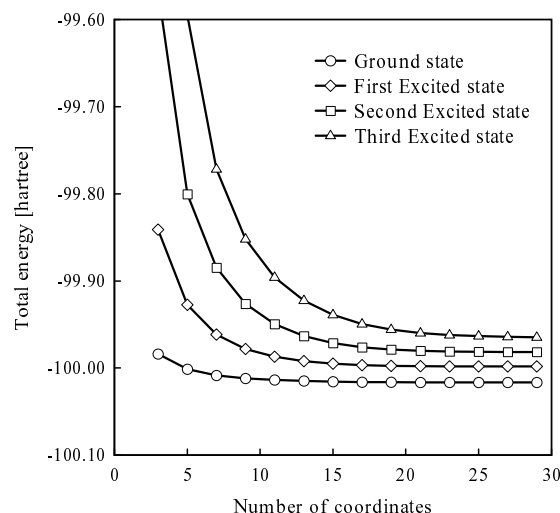
$d_{22}$  型関数の重要性が密度図に直接的に見られる。H から He 更に Li へと質量が増加するにしたがって、核密度は縮む。これは質量の増加と共に量子効果が減少することを意味している。  $\text{HeH}^+$  における H 密度は他のものよりも広がっている。これは H が弱い化学結合によって広く振動していることを示している。

次に、(4s4p4d) NBF を用いて TF-NOMO/CIS 法により  $H_3^+$  の振動励起状態を見積った。基底状態構造における  $H_3^+$  の点群は  $D_{3h}$  である。2つの最低状態は  $E'$  対称性を持って縮重している。第3励起状態は  $A_1'$  対称性を持つ。これらの状態は反対称や全対称伸縮振動の励起状態に帰属される。図8(a), (b), (c)には p 型関数の方向を示した基底状態と3つの励起状態間の差核密度図を示す。これらの密度差は図8(d), (e), (f)に示すように振動モードと一致する。したがって、NOMO/CIS 法は振動波動関数を適切に記述することがわかった。

次にフ化水素 HF に対する NOMO/GCM 計算結果を示す。cc-pVTZ EBF と (5s5p5d) NBF を用いて計算を行った。図9には基底状態と第3励起状態までの座標の組数に関するエネルギー変化を示す。すなわち、TRF-NOMO/GCM 計算を  $0.9078 \pm 0.03k$  ( $k=0-14$ ) Å で表される座標の組を用いて実行した。全ての全エネルギーは単調に増加する。 $k=13$  と  $14$  間のエネルギー差は  $10^{-5}$  hartree 以下である。TRF-NOMO/GCM 法で得られた最も低いエネルギー状態は電子( $S_0$ )及び振動( $\nu=0$ )基底状態に対応する。したがって、3つの励起状態は振動励起状態  $\nu=1, 2, 3$  に対応すると考えられる。特に、この TRF-NOMO/GCM 計算では偽状態が低い励起状態には現れていないことは興味深い。

表10では様々な種類の NOMO 計算によって得られた HF 分子に対する基底状態と3つの励起状態のエネルギーを比較する。基底状態エネルギーからの差である振動励起エネルギーを括弧内に示す。従来の MO/HF 法で計算された基底状態の全エネルギーも表10に与える。MO/HF を用いた振動エネルギーは調和近似によって求めている。最後の行には実験値を示す。MO/HF 法では電子相関の欠如により第1振動励起状態を10%過大評価する。第2,3励起状態エネルギーは非調和性を考慮していないため過大評価は更に増大する。

TRC-NOMO/HF 法で記述された基底状態を参照として



**Figure 9.** Coordinate dependence of the total energy in an HF molecule calculated by the TRF-NOMO/GCM technique (in hartree).

励起状態を与える TRC-NOMO/CIS 法は、振動励起状態を約  $1000 \text{ cm}^{-1}$  過大評価する。TRC-NOMO/GCM 法は TRC-NOMO/HF や CIS 法と比較すると基底状態及び励起状態の記述を改善する。すなわち、より低い全エネルギーを与える。しかし、励起エネルギーは実験値の振動数の約6倍となる。一方、TRF-NOMO/GCM 法は全エネルギーと同様に励起エネルギーを劇的に改善する。特に、29の座標の組を用いた結果は実験値<sup>77</sup>と素晴らしい一致を示す。すなわち、第3振動励起状態に対して  $\text{cm}^{-1}$  単位で(4022.0, 3958.5), (7685.8, 7737.4), (11428.5, 11336.4)を与える。このことは NOMO/GCM 手法において振動励起状態を正確に記述するためには並進と回転の寄与を分離することが重要性であることを示している。

**Table 10.** Total energy (in hartree) and frequency (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in an HF molecule obtained by several NOMO treatments, comparing with the conventional MO result and experimental data.

	Configuration	Ground state	First excited state	Second excited state	Third excited state
MO/HF	1	-100.058894	( 4440.7) <sup>a</sup>	( 8881.4) <sup>a</sup>	(13322.1) <sup>a</sup>
TRC-NOMO/HF	1	-99.023178	-	-	-
TRC-NOMO/CIS	323	-	-98.999440 ( 5209.8)	-98.981256 ( 9200.8)	-98.960378 (13783.0)
TRC-NOMO/GCM	15 <sup>b</sup>	-99.281049	-99.175122 (23248.2)	-99.073877 (45468.9)	-98.964557 (69461.8)
TRF-NOMO/HF	1	-99.934046	-	-	-
TRF-NOMO/GCM	15 <sup>b</sup>	-100.012080	-99.992620 ( 4271.0)	-99.974955 ( 8147.9)	-99.956679 (12159.1)
	29 <sup>c</sup>	-100.016647	-99.998322 ( 4022.0)	-99.981628 ( 7685.8)	-99.964575 (11428.5)
Exptl.			( 3958.5)	( 7737.4)	(11336.4)

<sup>a</sup> Estimated by harmonic approximation

<sup>b</sup> Interval is 0.06 Å

<sup>c</sup> Interval is 0.03 Å

## 7. 結論

本総説では、原子核と電子の波動関数を同時に決定するための non-BO 理論である NOMO 法について説明した。緒言では、理論化学を必ずしも専門としない読者のために電子状態理論の現状を概観し、我々が non-BO 理論を開発するに至った経緯を記した。本文ではまず、完全な配置空間に対する NOMO/FCI 理論が厳密な理論であることを示した。次に、3種類の Hamiltonian すなわち TRC, TF, TRF Hamiltonian に対して NO と MO を得るために HF 方程式を導出した。これらの NOMO/HF 法の計算精度に関して、小さな分子に対する数値検証を示した。n-n, e-n, e-e 相関などの多体効果を見積るための NOMO 法における MP2 手法を解説した。NOMO 計算において TRF 効果は多体効果とは独立でなく、高精度化には両方の効果が重要であることを示した。次に、NOMO/HF 法においてエネルギー勾配法を解説し、NOMO 法は実験的に測定される平均核間距離を直接求める手法であることを示した。その際、基底関数中心の最適化はもちろん、TRF 項が平均核間距離の高精度な見積りに重要であることを見てきた。NOMO/CI 法と GCM を励起状態手法として紹介した。NOMO/CIS 法で計算した差核密度関は、空間分布や基準振動の方向といった振動励起状態の特性を明確に記述できることを示した。振動励起状態に関しては、TRF-NOMO/GCM は振動励起状態をかなり高精度に取り扱えると思われる。

本総説で述べたように、NOMO 法は BO 近似に基づかない理論体系のため原子核の量子効果と電子・原子核のカップリングである非断熱効果を同時に考慮できる将来性のある理論である。しかし、現時点では高々 mhartree オーダーの精度であり、量子効果を辛うじて扱える程度である。非断熱効果を議論するには  $\mu$ hartree オーダーの精度が必要となり、今後の更なる理論的發展が不可欠である。また、NOMO 法は non-BO 理論であるため PES 及びそれに基づく多くの概念を放棄せざるを得ない。例えば、NOMO 法では TS を定義できないので、遷移状態理論が適用できない。化学反応を NOMO 法の枠組みで議論するためには、何らかの手法が必要である。現状では BO 理論と相補的な使用が適当であるかもしれない。NOMO 法のダイナミクスへの発展は、化学反応を直接シミュレートする手法として有望視している。その過程においてまたどのような理論的困難が存在するか現時点では不明である。しかし、我々は百家争鳴の状態である量子ダイナミクスのブレークスルーとなることを信じて理論的・方法的な発展を続けたいと考えている。

立川仁典教授、袖山慶太郎博士、兵頭志明博士、宮本開任氏、西澤宏晃氏、塚本泰弘氏には本総説で紹介した研究を遂行するにあたって、様々なご協力をいただきここに感謝の意を表します。またそれらの研究は、文部科学省の科学研究費補助金若手研究(A)及び萌芽研究、次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援のもとで実行された。

## 引用文献

- (1) Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457-484.
- (2) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161-4163.
- (3) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363-368.
- (4) Takahashi, S.; Takatsuka, K. *Phys. Rev. A* **2004**, *70*, 052103 1-10.
- (5) Takahashi, S.; Takatsuka, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 144101 1-14.
- (6) Handy, N.C.; Yamaguchi, J.; Schaefer, H.F. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4481-4484.
- (7) Handy, N.C.; Lee, T.J.; Miller, W.H. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 12-18.
- (8) Lengsfeld III, B.H.; D. R. Yarkony, D.R. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 348-353.
- (9) Thomas, I.L. *Phys. Rev.* **1969**, *185*, 90-94.
- (10) Thomas, I.L. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 705-706.
- (11) Thomas, I.L. *Phys. Rev. A* **1970**, *2*, 1200-1208.
- (12) Thomas, I. L. *Phys. Rev. A* **1970**, *3*, 565-567.
- (13) Bishop, D.M. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 1397-1408.
- (14) Bishop, D.M.; Cheung, L. M. *Phys. Rev. A* **1977**, *16*, 640-645.
- (15) Pettite, B.A. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *130*, 399-402.
- (16) Monkhorst, H.J. *Phys. Rev. A* **1987**, *36*, 1544-1561.
- (17) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6681-6698.
- (18) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9013-9024.
- (19) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5063-5073.
- (20) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *Phys. Rev. A* **1993**, *48*, 1903-1908.
- (21) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2007-2022.
- (22) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *Int. J. Quant. Chem.* **1995**, *55*, 245-250.
- (23) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *Int. J. Quant. Chem.* **1995**, *55*, 367-376.
- (24) Kozłowski, P. M.; Adamowicz, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6266-6271.
- (25) Kinghorn, D.B.; Adamowicz, L. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2541-2543.
- (26) Kinghorn, D.B.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4203-4205.
- (27) Scheu, E.; Kinghorn, D.B.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3393-3397.
- (28) Cafiero, M.; Adamowicz, L. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 73001 1-4.
- (29) Cafiero, M.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5557-5564.
- (30) Cafiero, M.; Adamowicz, L. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 33002 1-4.
- (31) Cafiero, M.; Bubín, S.; Adamowicz, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1491-1501.
- (32) Bubín, S.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3079-3082.
- (33) Bubín, S.; Adamowicz, L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 6249-6253.
- (34) Tachikawa, M.; Mori, K.; Nakai, H.; Iguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 437-442.
- (35) Nakai, H. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *86*, 511-517.
- (36) Nakai, H.; Sodeyama, K.; Hoshino, M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 118-124.

- (37) Nakai, H.; Sodeyama, K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1119-1127.
- (38) Nakai, H.; Hoshino, M.; Miyamoto, K.; Hyodo, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164101 1-10.
- (39) Sodeyama, K.; Miyamoto, K.; Nakai, H. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 72-76.
- (40) Hoshino, M.; Nakai, H. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194110 1-10.
- (41) Miyamoto, K.; Hoshino, M.; Nakai, H. *J. Comp. Theor. Chem.* **2006**, *2*, 1544-1550.
- (42) Sodeyama, K.; Nishizawa, H.; Hoshino, M.; Kobayashi, M.; Nakai, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433*, 409-415.
- (43) Shigeta, Y.; Ozaki, Y.; Kodama, K.; Nagao, H.; Kawabe, H.; Nishikawa, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *69*, 629-637.
- (44) Shigeta, Y.; Takahashi, H.; Yamanaka, S.; Mitani, M.; Nagao, H.; Yamaguchi, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 659-669.
- (45) Shigeta, Y.; Nagao, H.; Nishikawa, K.; Yamaguchi, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 875-883.
- (46) Tachikawa, M.; Osamura, Y. *Theo. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 29-39.
- (47) Tachikawa, M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 494-500.
- (48) Tachikawa, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *630*, 75-79.
- (49) Tachikawa, M.; Buenker, R. J.; Kimura, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5005-5009.
- (50) Udagawa, T.; Ishimoto, T.; Tokiwa, H.; Tachikawa, M.; Nagashima, U. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 236-240.
- (51) Shibl, M. F.; Tachikawa, M.; Kuhn, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1368-1373.
- (52) Ishimoto, T.; Tachikawa, M.; Tokiwa, H.; Nagashima, U. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 231-237.
- (53) Ishimoto, T.; Tachikawa, M.; Nagashima, U. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 014112 1-9.
- (54) Udagawa, T.; Ishimoto, T.; Tokiwa, H.; Tachikawa, M.; Nagashima, U. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7279-7285.
- (55) Webb, S. P.; Iordanov, T.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4106-4118.
- (56) Iordanov, T.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9489-9496.
- (57) Pak, M. V.; Swalina, C.; Webb, S. P.; Hammes-Schiffer, S. *Chem. Phys.* **2004**, *304*, 227-236.
- (58) Swalina, C.; Pak, M. V.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 014303 1-6.
- (59) Reyes, A.; Pak, M. V.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064104 1-8.
- (60) Skone, J. H.; Pak, M. V.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134108 1-8.
- (61) Swalina, C.; Pak, M. V.; Chakraborty, A.; Hammes-Schiffer, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9983-9987.
- (62) Bochevarov, A. D.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 111-123.
- (63) Boys, S. F. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1950**, *200*, 542-554.
- (64) Dunning Jr., T. H.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
- (65) Huber, K. P.; Herzberg, G. *Constants of diatomic molecules*; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979; 1-716
- (66) Pulay, P. *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 197-204.
- (67) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
- (68) Broyden, C. G. *Math. Comput.* **1967**, *21*, 368-381.
- (69) Fletcher, R. *Comput. J.* **1970**, *13*, 317-322.
- (70) Goldfarb, D. *Math. Comput.* **1970**, *24*, 23-26.
- (71) Shanno, D. F. *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647-656.
- (72) Hill, D. L.; Wheeler, J. A. *Phys. Rev.* **1953**, *89*, 1102-1145.
- (73) Griffin, J. J.; Wheeler, J. A. *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 311-327.
- (74) Lathouwers, L.; Van Leuven, P.; Bouten, M. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 439-441.
- (75) Lathouwers, L. *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 2150-2158.
- (76) Deumens, E.; Ohrn, Y.; Lathouwers, L.; Van Leuven, P. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3944-3953.
- (77) Herzberg, G. *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*; D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton: New Jersey, 1969.

(受理日 2007年6月7日)



中井 浩巳 (なかい ひろみ)

所属：早稲田大学 理工学術院

専門分野：量子化学，連絡先：〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

電子メール： nakai@waseda.jp, URL： <http://www.chem.waseda.ac.jp/nakai/index.htm>

星野 稔 (ほしのみのる)

所属：早稲田大学 理工学術院

専門分野：量子化学，連絡先：〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

電子メール： hoshino@fuji.waseda.jp