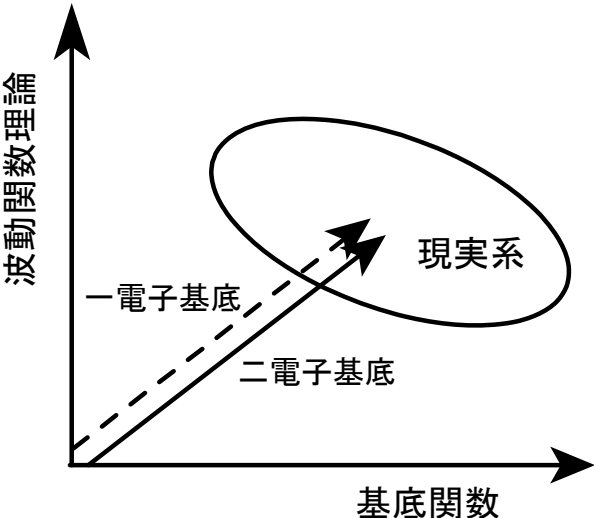


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

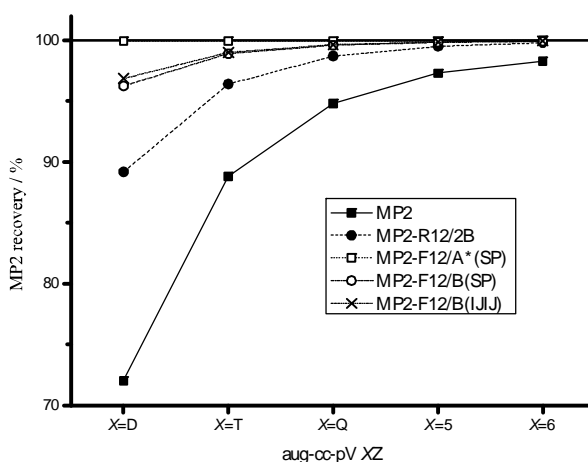
大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-2. 電子相関 (1)

概要	<p>理論化学における電子相関は、現実系を正確に記述するために不可欠な効果である。そのためには、高精度な波動関数理論と基底関数で張られる大規模なモデル空間が必要である。これまでの分子軌道理論では専ら一電子基底関数のみを用いた取り扱いが行われてきたが、電子の短距離衝突に対する収束の遅さから、高精度計算の適用範囲は小さな分子に限られていた。最近、二電子基底関数を併用する露に相関した理論が大きな発展を示している。</p> 
現状と最前線	<p>電子相関は、主配置の違いを通じてエネルギー差に直接影響を与える重要な効果であり、非経験的分子軌道理論の基幹課題として精力的に研究が行われてきた。単一のスレーター行列式に基づく単参照理論の枠組みでは、1990年代までに Moeller-Plesset 摂動論(MPn) や結合クラスター理論(CC)、励起状態に対する線形応答理論(CC-LRT)が発達し、多くの応用研究に用いられている。化学反応に対して、複数のスレーター行列式を用いる多参照理論も発展を続けている。一方、厳密な波動関数には、クーロン相互作用の特異性から以下のカスプ条件が成り立つことが知られている。</p> $\lim_{r_{12} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right)_{av} = \frac{1}{2} \Psi(r_{12} = 0)$ <p>即ち、厳密な波動関数は、電子間距離ゼロで傾き 1/2 の不連続なカスプを持つ。このカスプに対する基底関数展開の収束は遅く、化学的精度 (1kcal/mol 程度の誤差内) でエナジエティックスを議論するには大きな一電子基底関数を用いた膨大な計算が必要である。例えば、二次の摂動理論では以下のように、電子対関数が非占有軌道の積和で表される。</p> $u_{ij} = \sum_{ab} c_{ab}^{ij} \{ab\}$ <p>この収束を速める基底関数系は 1990 年以降、Dunning らによって研究が進められ、correlation</p>

Consistent 基底として知られている。化学的精度の相関エネルギーを得るためには h-軌道や i-軌道を含む、五倍ないし六倍基底(cc-pV5Z や cc-pV6Z)が必要である。しかしながら、二倍基底ならば1時間で終わる計算が、六倍基底では40年もの計算時間がかかってしまうため大きな分子に対する高精度計算は困難である。最近この問題に対し、従来の一電子基底関数に加え、カस्प条件を満たすような二電子基底関数を併用する「露に相関した理論」の研究が盛んに行われている。露に相関した理論では電子対関数を以下のように表す。

$$u_{ij} = \sum_{ab} c_{ab}^{ij} \{ab\} + c_{ij}^{ij} \hat{Q}_{12} f_{12} \{ij\}$$

ここで、 \hat{Q}_{12} は非占有空間への強い直交化演算子であり、 f_{12} は露に電子間距離に依存した相関因子である。露に相関した取り扱いでは、最大角運動量指数を L とした場合、一電子基底関数展開の収束性を $(L+1)^{-3}$ から $(L+1)^{-7}$ に速められることが知られている。又、最近の研究から $f_{12} = \exp(-\alpha r_{12})$ という指数関数型の相関因子が有効であることが示されている。一例として、右図に二次摂動エネルギーの収率を示す。指数関数型の相関因子を用いた MP2-F12/B 法は、二倍基底程度で通常二次摂動論(MP2)の五倍基底程度の精度を達成していることが分かる。今後、各種電子相関理論と組み合わせることにより、大規模系で高精度計算を行うことが可能となり、理論予測が化学の分野でますます重要性を担っていくと考えられる。



参考文献

W. Klopper, F.R. Manby, S. Ten-no, E.F. Valeev, Int. Rev. Phys. Chem. **25** 427 (2006)

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
- 1. 基底状態に関する露に相関した理論の整備。具体的には CCSD(T) 法の完備。
- 2. 励起状態や化学反応の計算法の確立。露に相関した CCSD-LRT 法や MRCI 法。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- 1. 露に相関した理論に基づくエネルギー勾配法。
- 2. 各種電子状態物性への適用。

キーワード

量子化学・電子相関・基底関数展開・カस्प条件・相関因子

(執筆: 天能 精一郎)