

分子クラスター系に対する高速電子相関法の開発

(フロリダ大化学) ○神谷宗明、平田聡

【序】 水素結合やファンデルワールス力などの弱い相互作用で結合している分子クラスター系の電子状態の記述には、電子相関を考慮した精度の高い計算法と、基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)を避ける大きな基底関数もしくは BSSE 補正法を組み合わせる必要がある。弱い相互作用を取り扱うことができる MP2 法や CCSD(T)法は計算コストが系の大きさの 5 乗と 7 乗で増大するため、大きな基底関数で適用可能な系が限定される。一方 BSSE 補正には、二量体における Boys と Bernardi による Counterpoise (CP) 補正法を多量体に拡張した、Site-Site Functional Counterpoise (SSFC)法¹や Varilon と Mayer による階層的 CP 法(VMFC)²が一般に用いられる。しかし、計算コストの少ない SSFC ですら N フラグメントの系に対し N+1 回の計算を系全体の基底関数を用いて行う必要があるため、適用可能な系の大きさは依然限定されている。そこで、本発表では分子クラスター系をフラグメントに分解し、一体、二体もしくは三体のフラグメント間の相互作用の和として全エネルギーを見積もる binary-および ternary-interaction 法³に対し、BSSE 補正を加えることにより、低コスト(系の大きさの 2 乗または 3 乗以下)で BSSE 補正された電子相関エネルギーを得る方法を開発した。さらにフラグメント間の三体及び高次の多体効果を、これまでの双極子近似から、各原子に対して自己無撞着に決定した電荷を仮定することによって、より正確に見積もった。両方法をいくつかの系に適用した結果を報告する。

【理論】 本方法では分子の集合 $\{i_1 \cdots i_k\}$ からなるフラグメントのハミルトニアンを

$$H'_{i_1 \cdots i_k} = H_{i_1 \cdots i_k} + \sum_{J \notin \{i_1 \cdots i_k\}} V_J \quad (1)$$

と定義する。ここで $H_{i_1 \cdots i_k}$ は孤立フラグメントのハミルトニアン、 V_J は他のフラグメントからの相互作用を表す。本研究では双極子場の代わりにフラグメントの各原子上の点電荷(ESP 点電荷)⁴をおいた

$$V_J(\mathbf{r}_n) = \sum_{B \in J} \frac{e^{ESP}}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_B|} \approx \sum_{A \in J} \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_A|} - \int \frac{\rho_J(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (2)$$

を用いる。 Z_A 、 \mathbf{R}_A 、 ρ_J はそれぞれ、フラグメント J に含まれる原子の核電荷、座標、 J の電子密度を示す。この ESP 点電荷 e^{ESP} はフラグメントの静電ポテンシャル(最右辺)を再現するよう最小二乗法により求める。さらに、この点電荷は各フラグメント間で自己無撞着になるよう決定される。

全系の電子エネルギーは counterpoise 補正した一体、二体、三体相互作用の和として求められる。

$$E^{\text{binary}} = \sum_{i_1} \varepsilon_{i_1}^{(1)} + \sum_{i_1 < i_2} \left(\varepsilon_{i_1 i_2}^{(2)} + \Delta E_{\text{BSSE}, i_1 i_2}^{(2)} \right) \quad (3)$$

$$E^{\text{ternary}} = \sum_i \varepsilon_{i_1}^{(1)} + \sum_{i_1 < i_2} \left(\varepsilon_{i_1 i_2}^{(2)} + \Delta E_{\text{BSSE}, i_1 i_2}^{(2)} \right) + \sum_{i_1 < i_2 < i_3} \left(\varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^{(3)} + \Delta E_{\text{BSSE}, i_1 i_2 i_3}^{(3)} \right) \quad (4)$$

ここで $\varepsilon_{i_1}^{(1)}$ 、 $\varepsilon_{i_1 i_2}^{(2)}$ 、 $\varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^{(3)}$ は $H'_{i_1 \dots i_k}$ と MP2 や CCSD(T) などを用いて得られる二体、三体相互作用エネルギーを表す。CP 補正 ΔE_{BSSE} には VMFC の二次、三次補正を用いる。式(3)と(4)に基づく方法の計算コストのサイズ依存性は、電子相関法の選択にかかわらず、比較的小さなクラスターでも 2 乗および 3 乗である。

【結果】 この方法を水 6 量体、HF クラスターの結合エネルギー、glycine-水クラスターの neutral と zwitterionic 異性体間の相対エネルギー計算に適用し、VMFC の結果と比較した。すべての計算は MP2/aug-cc-pVDZ で行った。CP 補正した binary-interaction 法を linear-および cyclic-(HF)_n (n=4-9) クラスターの平均結合エネルギーに適用した結果を下図に示す。CP 補正は効果的に BSSE を取り除き、ESP 電荷を考慮することにより平均結合エネルギーのサイズ依存性が三体相互作用まで近似なしに取り入れた結果(ただし四体以上はすべて無視)よりも正確に計算できることを示した。三体相互作用を含む CP-ternary+ESP 法の結果の誤差は全系に対して VMFC 法を施した結果に比較し 0.03kcal/mol 以内であった。詳細とその他の系の結果については当日発表する。

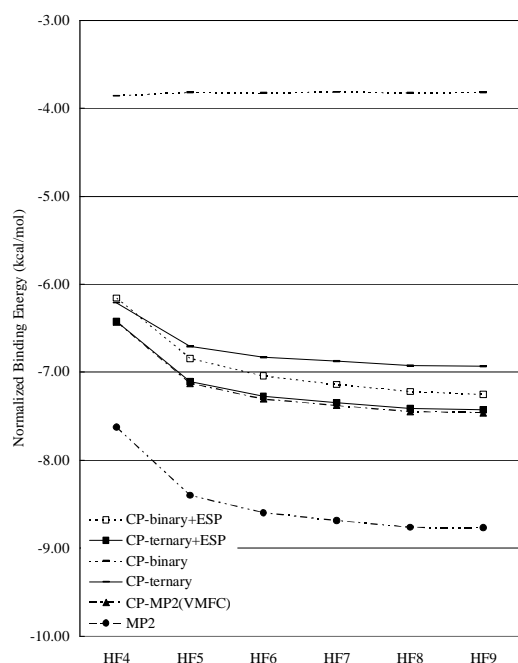


図 1, Cyclic-(HF)_n cluster の平均結合エネルギー ($E_{\text{b}/n}$)

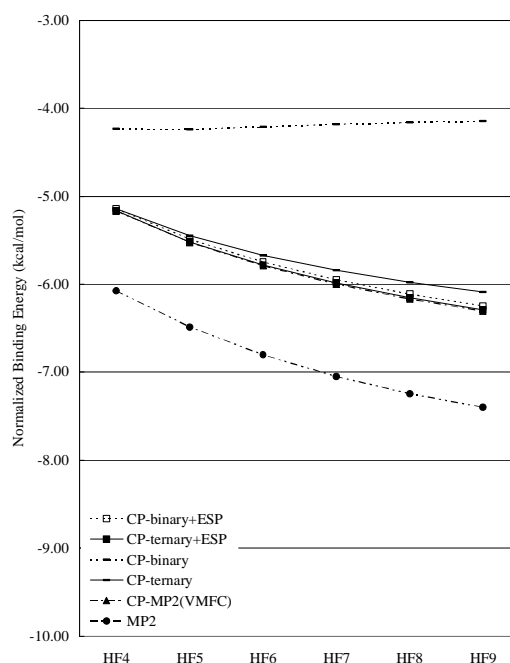


図 2, Linear-(HF)_n cluster の平均結合エネルギー ($E_{\text{b}/n-1}$)

【参考文献】

- 1 B. H. Wells and S. Wilson, Chem. Phys. Lett. **101**, 429 (1983).
- 2 P. Valiron and I. Mayer, Chem. Phys. Lett. **275**, 46 (1997).
- 3 K. Kitaura, T. Sawai, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **312**, 319 (1999); S. Hirata, M. Valiev, M. Dupuis, S. S. Xantheas, S. Sugiki, and H. Sekino, Mol. Phys. **103**, 2255 (2005).
- 4 F. A. Momany, J. Phys. Chem. **82**, 592 (1978).