

## 閉殻系と開殻系

(広島大学・QuLiS・理) 岩田末廣

## 序

この数年間、多くの分子から構成されている分子クラスターの結合エネルギーを、高速でかつ小さい基底関数欠損誤差(Basis set superposition error, BSSE)で計算する方法を研究してきた。<sup>1-4)</sup> この方法はもともと Gianinetti らの 2 分子系に対する SCF MO for Molecular Orbital (SCF MI)<sup>5)</sup>を再定式化したものであるが、新しい定式化によって、射影演算子を活用することによって多成分系への拡張を容易にすることができた。導出された方程式は、全系の Fock 演算子を各分子領域に射影する形になっているので、Locally Projected SCF MO(LP SCF MO)と呼ぶこととした。射影演算子を繰り返し使うことによって、開殻系の restricted SCF MO へも拡張が可能になった。しかしながら、この方法で計算されるエネルギーは電子の非局在化が押さえられているために、BSSE を排除する代わりに、結合エネルギーを過小化することが、当初から明らかにされており、何らかの方法で電子の非局在を導入する必要がある。一方、分子軌道を分子間に非局在させると、BSSE を復活させる可能性があるため、その方法には注意を払う必要がある。

## 方法 1

LP SCF MO では、被占軌道は厳密に各分子上に置かれた基底関数(Strictly Monomer (Absolutely Local) Basis set, SMBS)で展開されている。それ故に BSSE が入り込めない。摂動展開に用いる励起軌道も SMBS とすることができるならば、BSSE を導入せずに電子を非局在(電荷移動)させることができる。摂動計算を実行するには、励起多電子関数は参照多電子関数(LP SCF MO のスレーター行列式)と直交していなければならないという要請から、励起軌道は参照関数における被占軌道と直交していなければならない。固有値方程式  $(1 - \hat{P}_{occ}) \chi_A t_{Ak}^{ex} = \chi_A t_{Ak}^{ex} \eta_{Ak}$  で、 $\eta_{Ak} = 1$  のベクトル  $t_{Ak}^{ex}$  を展開係数とする軌道は、分子 A 上の SMBS でかつ被占軌道と直交した励起軌道という条件を満たしている。ここで  $\hat{P}_{occ}$  は全分子の被占軌道の張る空間への射影演算子である。実際の計算では、0.99999 を閾値にして、SMBS 励起軌道を決めている。LP MO では、異なる分子の被占軌道間、励起軌道間は直交していない上に、LP MO は、全系の Fock 演算子の固有関数になっていないために、摂動のハミルトニアンは、

$$\hat{H}^0 = \sum_{b,c}^{occ} \hat{a}_b^\dagger \langle b | \hat{F} | c \rangle a_c + \sum_{r,s}^{ex(\eta)} \hat{a}_r^\dagger \langle r | \hat{F} | s \rangle a_s$$

$$\lambda \hat{V} = \lambda \hat{V}_1 + \lambda \hat{V}_2$$

$$\lambda \hat{V}_1 = \sum_b^{occ} \sum_r^{ex(\mu)} \left[ \hat{a}_b^\dagger \langle b | \hat{F} | r \rangle a_r + \hat{a}_r^\dagger \langle r | \hat{F} | b \rangle a_b \right], \lambda \hat{V}_2 \text{ は 2 電子項}$$

となる。分子軌道が非直交なため  $\{a_b^\dagger, a_c\}, \{a_r^\dagger, a_s\}$  は通常の交換関係を満たさない。励起軌道の上限は考慮する励起軌道の monomer basis 度を表す指標、固有値  $\eta$  で区別する。 $\eta = 0.99999$  の計算が SMBS 計算であり、電荷移動項を励起に加えても BSSE を避けることができる。一電子励起のみを

考慮し、2次で摂動を止めると、 $\lambda V_1$  項のみですむ。KhalullinらはLP MOを求めた後で、被占軌道も励起軌道もそれぞれ直交化して $\lambda V_1$ だけの摂動計算を行っている。<sup>6)</sup> この方法では、BSSEを新たに導き入れてしまうことになり、Counterpoise的な修正が要請されることになる。Khalullinらは、 $\hat{H}^0 + \lambda V_1$ を原子基底で一般化固有値問題とすると、Roothaan方程式となり、 $\lambda V_1$ 摂動の範囲で無限次の摂動解となることを指摘している。しかし、これでも、BSSEを取り込むことになる。 $\hat{H}^0 + \lambda V_1$ を、被占軌道とSMBS励起軌道だけを基底として対角化するのが適切な方法であり、無限次でかつBSSEを含まない結合エネルギーを得ることができる。一電子励起のみに限っても、 $\lambda V_2$ の影響は検討しなければならない。LP MOを求めるに要する時間は、対角化次元数が小さく収束も早いので、通常のsupermolecule計算よりも早い。 $\lambda V_1$ を考慮する計算は、新たにFock行列を計算する必要がないので、SCFの1サイクルより高速である。

## 方法 2

LP SCF MOでは、全系のFock行列を計算しなければならない。クラスターを構成する分子数が大きくなりFock行列の次元が大きくなると要求される計算資源が大きくなる。しかし、実際の計算に必要なのは、個々の分子の「有効」Fock行列で、各分子の基底関数の次元の部分行列の和で表すことができる。分子XのLP effective Fock演算子は、

$$\hat{G}_X = \hat{F} + v_{o-e} \left[ (1 - \hat{P}^{occ}) \hat{F} (1 - \hat{P}_{\neq X}^{occ}) + transpose \right]$$

となる。<sup>3)</sup> ここで $\hat{P}_{\neq X}^{occ}$ は、分子Xを除く他の分子の被占軌道への射影演算子であり、 $[\ ] = 0$ が変分条件である。論文1), 2)ではこの変分条件を変形してLP MOを求めている。 $v_{o-e}$ は被占軌道と励起軌道を混合させるパラメータである。分子間の重なりが小さい場合は、 $\hat{P}^{occ} \cong \sum_Z^{mol} P_Z^{occ}$ ,  $\hat{P}_{\neq X} \cong \sum_{Z \neq X}^{mol} P_Z^{occ}$ という近似が使える。 $\hat{G}_X$ を分子X上の基底関数で展開すると分子XのLP effective Fock行列は、

$$\mathbf{G}^X \cong \mathbf{F}^{XX} + v_{o-e} \left[ (1 - \mathbf{S}^{XX} \mathbf{D}^X) \mathbf{F}^{XX} - \sum_{Z \neq X}^{mol} (\mathbf{S}^{XZ} \mathbf{D}^Z \mathbf{F}^{ZX} + \mathbf{F}^{XZ} \mathbf{D}^Z \mathbf{S}^{ZX}) + transpose \right] \\ - v_{o-e} \left[ \sum_{Z \neq X} (\mathbf{S}^{XX} \mathbf{D}^X \mathbf{F}^{XZ} - \sum_{Y \neq X, Z} \mathbf{S}^{XY} \mathbf{D}^Y \mathbf{F}^{YZ}) \mathbf{D}^Z \mathbf{S}^{ZX} + transpose \right]$$

と近似できる。扱う行列はすべて構成分子の基底関数の次元となり、行列の演算も高速になるばかりか、並列化も容易となる。非対角ブロック $\mathbf{F}^{XZ}$ の計算には、各種の近似(例えば多重極子モーメント近似)を採用して高速化が可能である。

対象クラスターが大きい場合、クラスターを複数部分に分割して、基底関数や多電子近似関数を多層化することができる。LP SCFの解析的勾配法は容易であるが、励起軌道をSMBSに限定すると摂動計算の解析的勾配法は困難になる。これまでの計算結果によれば、diffuse関数と分極関数を含む大きな関数系では、SMBSに限定せず、 $\eta = 0$ としても大きなBSSEを取り込まないので、基底を大きくするならば解析的勾配法を使うことができる。様々な可能性があり、発展性がまだある方法である。

参考文献: 1) T. Nagata, O. Takahashi, K. Saito and S. Iwata, J. Chem. Phys. 115, 3553 (2001); 2) T. Nagata, S. Iwata, J. Chem. Phys. 120, 3555 (2004); 3) S. Iwata, J. Theor. Comp. Chem. 5, 819 (2006); 4) S. Iwata, T. Nagata, Theor. Chem. Acc. 117, 137-147 (2007); 5) S. Iwata, Chem. Phys. Letters, 431, 204 (2006); 6) R.Z. Khalullin, M. Head-Gordon and A. T. Bell, J. Chem. Phys. 124, 204106 (2006)