

### 3E16

## 局所射影励起軌道に基づく摂動計算と電荷移動項

(豊田理化学研究所) 岩田末廣

#### 【序】

分子間相互作用エネルギーは、分子の骨格を構成している共有結合エネルギーの一桁以下の大きさしかないが、様々な化学・物理・生物現象に重要な役割を果たしている。精度よくかつ効率のよい量子化学計算には、解決すべきいくつかの問題点がいまだある。分子間相互作用エネルギーは、相互作用している二つ(以上)の構成分子(例えば、分子 A と B)の全エネルギーの和と、合成系 AB の全エネルギーの差であるので、量子化学計算(密度汎関数法を含む)では、両者の系で「釣り合い」のとれた近似法を採用する必要がある。不釣り合いには、1 電子基底関数の不完全性に起因する不釣り合い(Orbital Basis Inconsistency, OBI)と、多電子関数(電子配置)基底の不釣り合い(Configuration Basis Inconsistency, CBI)があり、これらによって、計算された相互作用エネルギーに誤りが生じる<sup>1</sup>。Basis Set Superposition Error (BSSE)は主に OBI に由来する誤差を意味している。BSSE は Counterpoise(釣り合いをとる、CP)手順によって修正可能とされている。CP 手順の各段階が変分的な Hartree-Fock 法ではこれは正しい補正を与えるが、電子相関を考慮する多電子波動関数では、CBI のために必ずしも正しい保証はない。本研究では、Hartree-Fock 近似の範囲で、CP 手順を不要とし、OBI を避けて BSSE を制御した計算方法を確立し、それを基礎に CBI も克服した電子相関を含む分子間相互作用計算法開発に向かう。

#### 【方法】

被占軌道だけでなく、摂動計算に用いる励起軌道も、相互作用している分子(A,B)上の基底関数だけで展開する局所射影分子軌道(Locally Projected Molecular Orbitals, LPMO)を用いる。この制限では、被占軌道も全系の Fock 演算子の正準軌道にはなっていないので、摂動項に一電子励起(Single Excitation)を加えなければならない。この予稿では Single Excitation Perturbation Theory(SPT)に限って議論する。摂動計算に用いる励起軌道は被占軌道に直交していなければならないという条件を満たさせるために、

固有値方程式  $(1 - \hat{P}_{occ}) \chi_A t_{Ak}^{ex} = \chi_A t_{Ak}^{ex} \eta_k$  を解く。ここで、 $\hat{P}_{occ}$  はすべての被占軌道に対する射影演算

子であり、 $\chi_A t_{Ak}^{ex} \equiv \varphi_{Ak}$  は分子 A 上の基底関数で展開されている分子軌道である。 $\eta_k = 1$  を満たす励

起軌道  $\varphi_{Ak}$  はすべての被占軌道と直交しているかつ局所的に定義されている(Absolutely Local Excited MO, ALExMO)。実際には、0.99999 を閾値としている。この条件を満たさない  $\varphi_{Al}$  は、

$\varphi_{Al}' = N_{Al} (1 - \hat{P}_{occ}) \varphi_{Al}$  として、他の分子上の基底関数も部分的に利用して、被占軌道との直交性を保証している。

被占軌道とともに励起軌道も局在した軌道を使って摂動計算を、3 次および 4 次の項まで SPT の範囲で計算する。被占軌道どうし、励起軌道どうしは直交していないので摂動波動関数係数の  $a_{i \rightarrow k}^{(s)}$  計算には連立方程式を解かなければならない。3 次摂動エネルギーまでは  $s=1$  だけが必要だが、4 次項の計算には  $s=2$  の方程式を解かなければならない上に、2 電子積分の MO 変換も要求され計算量が増える。

図 1 a) と b) は水の 2 量体のポテンシャル曲線である。図 1 a) は、aug-cc-pvqz では、3 次、4 次 SPT の結果は、CP 補正とは 0.1kJ/mol 以下で一致している事を示している。HF2 量体でも同様な結果を得てい

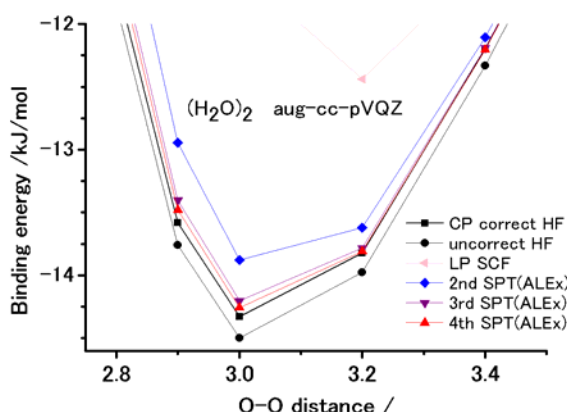


図 1a) 水 2 量体のポテンシャル曲線(基底関数 aug-cc-pVQZ)

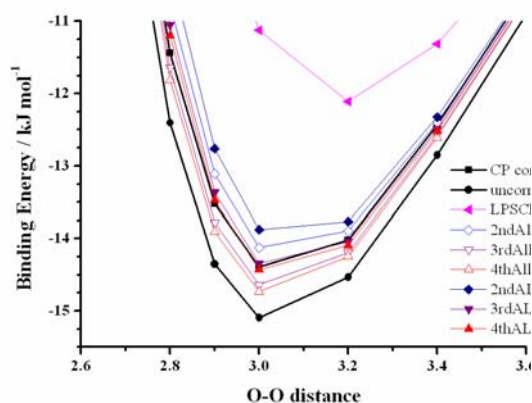


図 1b) 水 2 量体のポテンシャル曲線(基底関数 aug-cc-pVDZ)

る。<sup>2</sup> 4 次の補正は幸いにも小さく、実用的には 3 次までの計算でよいことが他の基底関数でも確認されている。図 1b) では、励起軌道をすべて使った場合(All)の 3 次と 4 次の曲線は CP 補正曲線の下になっている。(図 1a) には All の曲線を描いていない。この基底関数では励起軌道を ALEx に制限した計算と結果は区別がつかない)。この傾向は、基底関数依存性を示している図 2 の cc-pVDZ, と cc-pVTZ に顕著に見ることができる。すべての励起軌道を使って計算した 3 次、4 次のエネルギーは CP 補正をしていない Hartree-Fock エネルギーに近くなってしまふ。いわば、すべての励起軌道を使うと 3 次 4 次の計算は BSSE を再度計算していることになっている。一方、励起軌道を ALEx に制限すると、局所射影した被占軌道から局所射影した励起軌道への電荷移動項を見積もっていることになる(実際の計算では局所励起も加えているがその影響は少ない)。LP SCF と ALExMO SPT のエネルギー差が電荷移動項といえる。特に、3 次、4 次からの寄与は単なる被占軌道の局在化による寄与ではない。図 2 で(ptvz~apvqz)にわたって、4 次項と LPSCF の差は 2.6~3.1kJ/mol であり、水 2 量体の対応する値は 3.6~4.4kJ/mol である。摂動波動関数を使えば、この電荷移動項をさらにその方向に分解することができる。大切なことは、励起軌道が非局在している場合には、電荷移動項と BSSE の分離が不可能なことである。pvXz や apvdz のような比較的小さい基底関数では、ALExMO の空間が十分広くないので、「妥協的」な手続きとして、固有値  $\eta > 0.90$  の軌道を摂動計算に用いることもできる。いくつかの例で CP 補正とほとんど同じ値を得ている。なお、ここで使った 2 次、3 次、4 次 SPT は、Fock 演算子を Kohn-Sham 演算子に置き換えれば、DFT にも適用できる。

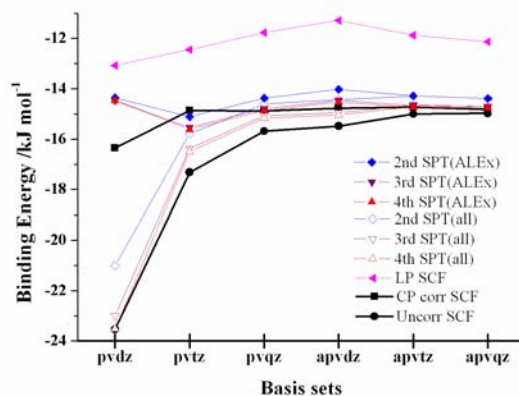


図 2 HF 2 量体結合エネルギーの基底関数依存性

<sup>1</sup> Liu, B; McLean, A.D. J.Chem.Phys. 91 (1989) 2348

<sup>2</sup> Iwata, S. J. Phys. Chem. A in press (2008)