

## 局所射影分子軌道法による分散項計算 局所射影分子軌道法を用いた 2 電子励起摂動計算(2)

(豊田理化学研究所) ○岩田末廣

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 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、② 多電子関数(電子配置)基底の不釣り合い(Configuration Basis Inconsistency, CBI)がある<sup>1)</sup>。この二つの原因を峻別しておくことが、近似の不釣り合いを取り除く近似法の開発には重要である。Basis Set Superposition Error (BSSE)は本来 OBI と CBI に由来している。BSSE を取り除く意図で採用される Counterpoise(釣り合いをとる、CP)手順は、CP 手順の各段階が変分的な Hartree-Fock 法では少なくとも 2 量体については一義的かつ正しい補正を与え、基底関数系(aug-cc-pvXz; X=D, T, Q, 5、以後 apvXz と省略)で早い収束を示すことがよく知られている。一方電子相関を考慮する多電子波動関数では、CBI のために CP が必ずしも正しい補正を与える保証はない。本研究では、まず、MP2 や CCSD(T) では、CP 手順が不適切な誤差修正法であることを示し、ついで、これまで研究してきた局所射影分子軌道(Locally Projected (LP) MO)に基づいた摂動法によって OBI と CBI も克服した分散エネルギー項の計算を報告する。

図 1 と図 2 は、 $\text{Ne}_2$ (CCSD(T)法)と $(\text{H}_2\text{O})_2$ (MP2法)の相互作用ポテンシャル曲線である。cp の印は CP 手順を施し、un 印は CP をしていない生のエネルギーを使って計算している。[QT]<sub>extrp</sub> は apvqz と apvtz の 2 点を使い外挿(いわゆる CBS 極限)した結果である。共に、CP「補正」をしない曲線の収束は早く、CP 手順による修正項は大きい。特に、apvdz 基底では、CP による「補正項」は大きく、このことは”overcorrection”としてよく知られている。 $\text{Ne}_2$ の極小点は 3.12Å, -0.35kJ mol<sup>-1</sup>として知られている。MP2 や CCSD(T) に CP 手順が不適切な補正方法である理由は、多電子関数(電子配置)基底の不釣り合い(CBI)を取り除く手順とはなっていないからである。もちろん、何も

図 1  $\text{Ne}_2$ の CCSD(T)相互作用ポテンシャル曲線の基底関数依存と CP「補正」

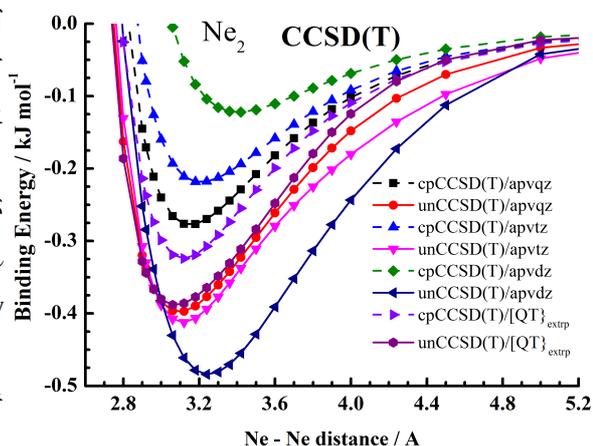
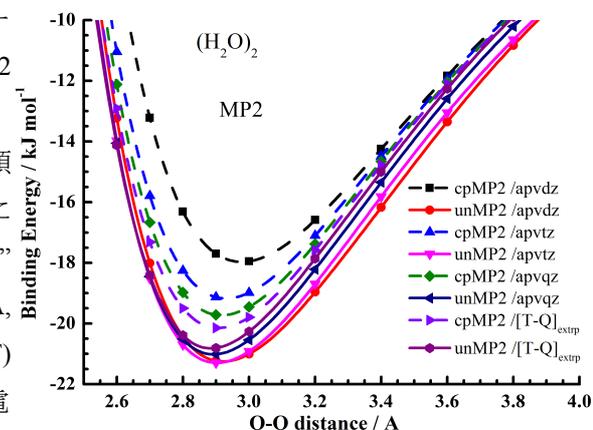


図 2  $(\text{H}_2\text{O})_2$ の MP2 相互作用ポテンシャル曲線の基底関数依存と CP「補正」



補正を加えない場合に、有限の1電子基底ではCBIが残っていることも明らかである。そこで広く使われている方法が、Complete Basis Set(CBS)極限をとる方法である。図1, 2では、CP補正の有無によって極限值はかなり異なる結果になっている。

これまでの研究によって<sup>2)</sup>、局所射影分子軌道(LP MO)を被占軌道と同時に励起軌道にも活用し、augmented関数を用い、3次の1電子励起摂動計算(LP MO 3rdSPT)により、BSSEを事実上含まないHartree-Fock近似の結合エネルギーを高速に得ることを示してきた。しかし、この計算には電子相関項を取り入れていないので、分散エネルギーの計算が出来ない。LP MOでは、励起軌道も局所的に定義されているので、電子相関に寄与する2電子励起を、各構成分子内の対相関を表す2電子励起、分散項に寄与する各分子内の1電子励起の積で表せる2電子励起、電荷移動を伴う2電子励起などに分類できる。この報告では、まず、分子内の電子相関が分子間相互作用によって変化しないと仮定して、分散項のみを考慮する計算を行った。図3, 4, 5は、Ar<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 2量体、HF<sub>2</sub> 2量体の結果である。[QTP+TD]<sub>extp</sub>は、3rdSPTに対してはapvqz, apvtz, apvdzの3点外挿、分散項(Disp)にはapvtz, apvdzの2点外挿をしていることを意味している。図3にはKochらの精密な計算とその論文に引用されている実験から見積もられた曲線(aziz)も示している。Arでは分散項が引力のほとんどを占めているので、分散項だけを拾い出して計算して、かなり精度高い結果を得ることが出来る。同様な結果は、Ne<sub>2</sub>についても得られている。図4, 5では、CP補正をしていないMP2, CCSD(T)の外挿結果と比較している。強い水素結合系であるこれらの系では、分子内電子相関も結合距離に依存すると予想されるが、図の結果は、3rdSPT(Hartree-Fock法に対応)+分散項によってかなりよい近似曲線が描けることを示している。しかし、詳細に見ると、極小結合距離付近より短い距離で、過大評価をしている。この領域では、電荷移動項が大きくなっていることがLP MO 3rdSPT計算において明らかになっているので、分子内電子相関の変化を無視する近似が正しくなくなっていることを意味している。適切な近似計算の開発が必要である。

1) Liu, B; McLean, A.D. J.Chem.Phys. 91 (1989) 2348, 2)

Iwata, S, J. Phys. Chem. A (2010) DOI: 10.1021

/jp101483t, 3) Fernandez, B; Koch, H J.Chem. Phys.

109(1998)10255

図3 Ar<sub>2</sub>のポテンシャル曲線。分散項のみの計算とKochらの結果<sup>3)</sup>の比較

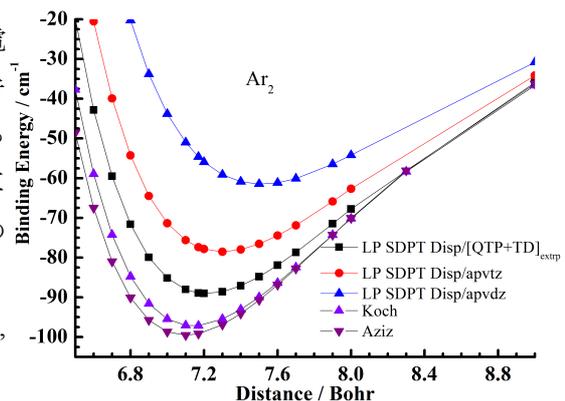


図4 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>の相互作用ポテンシャル曲線。

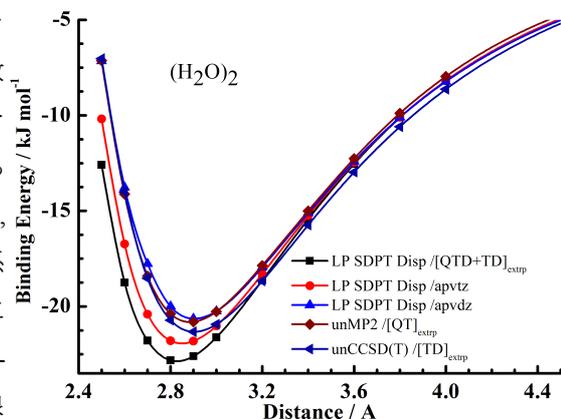


図5 (HF)<sub>2</sub>の相互作用ポテンシャル曲線。

