

## フラグメント分子軌道法の多体展開とその物理学の描像

産総研・CD-FMat  
Dmitri G. Fedorov

### Many-body expansion in the fragment molecular orbital method and its physical picture

○ Dmitri G. Fedorov

*Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials (CD-FMat),  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan*

#### 【Abstract】

The physical nature of the terms in the many-body expansion in the fragment molecular orbital method is revealed in comparison to an isolated non-interacting reference state of fragments: polarization, charge transfer and exchange repulsion. Various size-extensive physical properties, such as atomic charges, fragment multipoles, energy, gradient, Hessian et cetera can be evaluated with the many-body expansion. The magnitude of many-body terms is demonstrated on various chemical systems, for instance, electron density is illustrated on a water trimer.

#### 【序】

フラグメント分子軌道法(FMO)[1,2]では、巨大分子がフラグメントに分割され、フラグメントとその多量体の量子化学計算から全系のエネルギー、解析勾配、解析二次微分等は得られる。FMO法では全系の物性のみならず、多体展開から得られる系の部分的寄与も算出される。一体物性として、フラグメントの内部エネルギー、水和エネルギー、電荷を含む多極子モーメント等がある。二体物性として、フラグメント間の相互作用エネルギーや電荷移動等を挙げられる。

#### 【理論】

示量的物性  $\mathcal{A}$  の FMO の  $M$  体展開は

$$\mathcal{A}^M = \mathcal{A}^1 + \sum_{m=2}^M \Delta^m \mathcal{A} \quad (1)$$

$\mathcal{A}^1$  は一体寄与である。

$$\mathcal{A}^1 = \sum_I \mathcal{A}_I \quad (2)$$

$M$  体補正  $\Delta^M \mathcal{A} = \mathcal{A}^M - \mathcal{A}^{M-1}$  はフラグメント  $M$  量体から計算される。

$$\Delta^2 \mathcal{A} = \sum_{I>J} \Delta \mathcal{A}_{IJ} \quad (3)$$

$$\Delta^3 \mathcal{A} = \sum_{I>J>K} \Delta \mathcal{A}_{IJK} \quad (4)$$

エネルギー  $\mathcal{A} = \mathcal{E}$ ,  $M=2$  の場合、

$$E^{\text{FMO}2} = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \Delta E_{IJ} \quad (5)$$

全エネルギーは、各フラグメントの内部エネルギーとフラグメント間相互作用の和である。式1は通常使われるFMOの多体展開である。相互作用しないフラグメントの状態を参照状態(0)を導入すると、一体補正(参照状態との差)をも得られる。

$$\mathcal{A}^M = \mathcal{A}^0 + \sum_{m=1}^M \Delta^m \mathcal{A} \quad (6)$$

ここで分極項は

$$\Delta^1 \mathcal{A} = \sum_I (\mathcal{A}_I - \mathcal{A}_I^0) \quad (7)$$

しかし、FMOのフラグメント電子状態は、無撞着的に多体分極を取り込む為、一体物性( $\Delta^1 \mathcal{A}$ )にも多体効果(分極)がある。多体効果 $\Delta^M \mathcal{A}$  ( $M>1$ )には、静電(分極)以外の量子化学的多体効果が入る(即ち、電荷移動と交換反撥)。

### 【結果・考察】

具体的例として、水三量体の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を挙げる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^0(\mathbf{r}) + \Delta^1 \rho(\mathbf{r}) + \Delta^2 \rho(\mathbf{r}) + \Delta^3 \rho(\mathbf{r}) \quad (8)$$

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、孤立分子の電子密度 $\rho^0(\mathbf{r})$ 、分極による密度補正 $\Delta^1 \rho(\mathbf{r})$ 、電荷移動と交換反撥二体(ペア)補正 $\Delta^2 \rho(\mathbf{r})$ と三体補正 $\Delta^3 \rho(\mathbf{r})$ からなる。

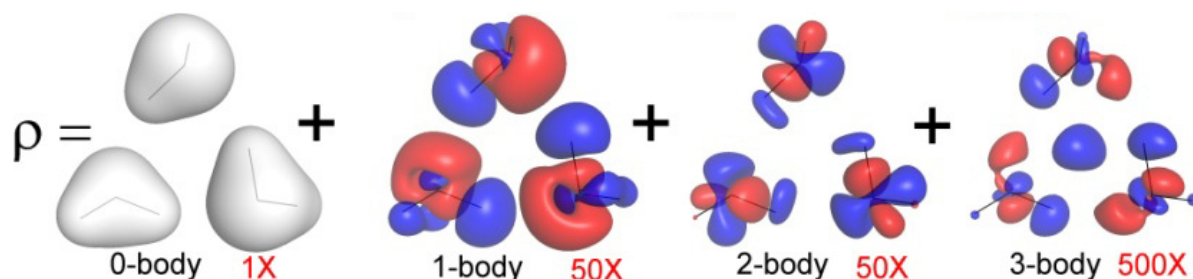


Fig. 1. Many-body expansion of the electron density in the FMO method (RHF/6-31G\*\*).

多局子モメント、二次微分、動力学の動径分布関数等の多体効果を議論する。式1の展開は $M=N$  ( $N$ はフラグメントの個数)の場合、第一原理の値になるが、 $M<N$ では、近似である。 $M$ 体展開のFMOMの誤差は、無視した $M$ 体以上の量子効果に因む。水集合体等、その効果が大きい系ではFMOの誤差も大きくなる傾向があるが、誤差相殺の影響もある。

### 【参考文献】

- [1] D. G. Fedorov, WIREs, Comp. Mol. Sc., 印刷中。
- [2] <http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/main.html>.
- [3] D. G. Fedorov, N. Asada, I. Nakanishi, K. Kitaura. Acc. Chem. Res. 47 (2014) 2846.