

(岡大院医歯総) ○正村 眞佐雄

【序】 昨年度の続きで、分子間相互作用エネルギーに対する基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) の影響を研究した。特に、BSSE と Basis set incompleteness error (BSIE) から分子間相互作用エネルギーを分析した。

【方法】 プログラムは Gaussian94, Gaussian 98 と Molpro を使った。最初に、各複合体 (表 1-3) に対して、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで完全構造最適化を行った。次に、それらの最適化構造に固定して、エネルギーを MP2/aug-cc-pVxZ, MP4SDTQ/aug-cc-pVxZ、QCISD(T)/aug-cc-pVxZ と CCSD(T)/aug-cc-pVxZ ($x = D, T, Q, 5, 6$) を使って計算した。 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の分子間相互作用エネルギー ($\Delta E_{n-1,n}$) は、 $\Delta E_{n-1,n} = E(\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n) - E(\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}) - E(\text{H}_2\text{O})$ で求めた。complete basis set (CBS) limit は、次の 2 つの方法で求めた：

$$\Delta E(x) = \Delta E_{\text{CBS}} + B \exp[-(x-1)] + C \exp[-(x-1)^2] \quad (1)$$

$$\Delta E(x) = \Delta E_{\text{CBS}} + D(x+1)^{-4} + E(x+1)^{-5} \quad (2)$$

BSSE は、counterpoise 法で求めた。同様の計算を、各複合体に対して行った。

【結果】 (I) deprotonated hydrogen-bonded complexes: CBS limit で、BSSE がほとんどゼロである。MP2/aug-cc-pVDZ の場合、counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーは counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit に近い。BSSE と BSIE が打ち消しあうために、counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.4 kcal/mol より小さかった。(ただし、 $\text{Cl}^-(\text{HF})$ (-0.5 kcal/mol), $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ (0.6 kcal/mol), $\text{OH}^-(\text{NH}_3)$ (0.6 kcal/mol))。

MP2/aug-cc-pVTZ の場合、counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.5 kcal/mol より小さかった。(ただし、 $\text{Cl}^-(\text{HCl})$ (-1.7 kcal/mol)、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{S})$ (-0.8 kcal/mol))。MP2/aug-cc-pVTZ で求めた counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーは、MP2/aug-cc-pVDZ で求めた counterpoise 法で補正してない分子間相互作用エネルギーよりも CBS limit の値から離れていた。

MP2/aug-cc-pVQZ の場合、counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.3 kcal/mol より小さかった。(ただし、 $\text{Cl}^-(\text{HCl})$ (-0.9 kcal/mol)、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{S})$ (-0.4 kcal/mol))。

MP2/aug-cc-pV5Z の場合、counterpoise 法で補正した分子間相互作用エネルギーと CBS limit の誤差は 0.1 kcal/mol より小さかった。(ただし、 $\text{Cl}^-(\text{HCl})$ (-0.5 kcal/mol)、 $\text{SH}^-(\text{H}_2\text{S})$ (-0.2 kcal/mol))。

(II) protonated hydrogen-bonded complexes: deprotonated hydrogen-bonded complexes と同じような結果を得た。

(III) neutral hydrogen-bonded complexes: 現在、データの分析を行っている。

【参考文献】

正村 投稿中
 正村 投稿中
 正村 投稿予定
 正村 投稿予定

TABLE I. Protonated hydrogen-bonded complexes.

	HF	H ₂ O	NH ₃	HCl	H ₂ S	PH ₃
HF	H ₂ F ⁺ (HF)	H ₃ O ⁺ (HF)	NH ₄ ⁺ (HF)	H ₂ Cl ⁺ (HF)	H ₃ S ⁺ (HF)	PH ₄ ⁺ (HF)
H ₂ O		H ₃ O ⁺ (H ₂ O) H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂	NH ₄ ⁺ (H ₂ O) NH ₄ ⁺ (H ₂ O) ₂	H ₃ O ⁺ (HCl)	H ₃ S ⁺ (H ₂ O)	PH ₄ ⁺ (H ₂ O)
NH ₃			NH ₄ ⁺ (NH ₃)	NH ₄ ⁺ (HCl)	NH ₄ ⁺ (H ₂ S)	NH ₄ ⁺ (PH ₃)
HCl				H ₂ Cl ⁺ (HCl)	H ₃ S ⁺ (HCl)	PH ₄ ⁺ (HCl)
H ₂ S					H ₃ S ⁺ (H ₂ S)	PH ₄ ⁺ (H ₂ S)
PH ₃						PH ₄ ⁺ (PH ₃)

TABLE II. Deprotonated hydrogen-bonded complexes.

	FH	H ₂ O	NH ₃	HCl	H ₂ S	PH ₃
FH	F ⁻ (HF)	F ⁻ (H ₂ O)	F ⁻ (NH ₃)	Cl ⁻ (HF)	SH ⁻ (HF)	H ₂ P ⁻ (HF)
H ₂ O		OH ⁻ (H ₂ O) OH ⁻ (H ₂ O) ₂	OH ⁻ (NH ₃)	Cl ⁻ (H ₂ O)	SH ⁻ (H ₂ O)	H ₂ P ⁻ (H ₂ O)
NH ₃				Cl ⁻ (NH ₃)	SH ⁻ (NH ₃)	H ₂ P ⁻ (NH ₃)
HCl				Cl ⁻ (HCl)	Cl ⁻ (H ₂ S)	Cl ⁻ (PH ₃)
H ₂ S					SH ⁻ (H ₂ S)	SH ⁻ (PH ₃)
PH ₃						H ₂ P ⁻ (PH ₃)

TABLE III. Neutral hydrogen-bonded complexes.

	HF	H ₂ O	NH ₃	HCl	H ₂ S	PH ₃
HF	(HF) ₂	(HF)(H ₂ O)	(HF)(NH ₃)	(HF)(HCl)	(HF)(H ₂ S)	(HF)(PH ₃)
H ₂ O		(H ₂ O) ₂	(H ₂ O)(NH ₃)	(H ₂ O)(HCl)	(H ₂ O)(H ₂ S)	(H ₂ O)(PH ₃)
NH ₃			(NH ₃) ₂	(NH ₃)(HCl)	(NH ₃)(H ₂ S)	(NH ₃)(PH ₃)
HCl				(HCl) ₂	(HCl)(H ₂ S)	(HCl)(PH ₃)
H ₂ S					(H ₂ S) ₂	(H ₂ S)(PH ₃)
PH ₃						(PH ₃) ₂