

1P128 局在化軌道を用いた効率的な電子相関理論の開発と応用

(京大院工) 中尾嘉秀, 榊 茂好

【緒言】局在化軌道を用いた電子状態理論は動的電子相関を効率的に取り込むことができるため、大規模な分子系に適用できる理論として興味を持たれている。これは動的電子相関が本来、電子同士の近接という局所的な現象から生じるため、分子全体に広がる軌道よりも局在化軌道の方が記述に適しているためである。実際の計算コストを考えると、canonical 軌道を用いた場合は AO 積分から MO 積分への積分変換に基底関数サイズの 5 乗に依存して計算コストが増大する。局在化軌道を用いた場合は低いコストで積分変換が可能となるが、エネルギーを見積もるために大きな計算コストを必要とする。そこで、本研究では大規模な分子系への電子状態理論の適用を目指して、局在化軌道を用いた MP2 法と効率的な並列化プログラムの開発を行うことを目的とする。これまで、*cis*-retinal, *trans*-retinal, hexahelicene, -carotene, -carotene, taxol に対して occupied 軌道から 2.0Å 離れた virtual 軌道までを含めた MP2 計算を行い、通常の MP2 計算で見積もられる電子相関の約 98% を見積もることを明らかにした¹。今回は特に弱い相互作用によって結合している DNA 塩基対間の水素結合を取り上げ、より効率的な局在化軌道を用いた計算方法を提案する。

【理論】 occupied 軌道は Boys の局在化法により得られる orthogonal 軌道を、virtual 軌道として(1)式で示されるように、AO を virtual 空間に射影して得られる non-orthogonal 軌道を用いる。

$$|\phi\rangle = (\mathbf{1} - \mathbf{P})\chi_{AO} \quad (1)$$

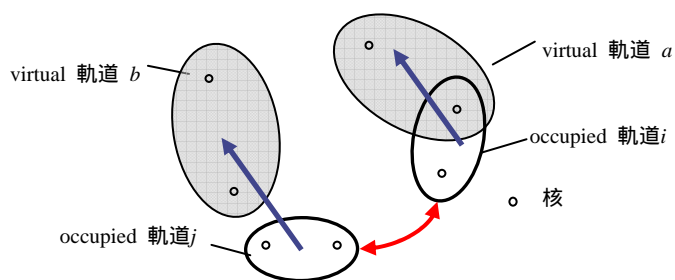


Fig. 1. Occupied orbitals and virtual orbitals.

積分変換は Fig. 1 に示してあるように、占有軌道 i に近接する仮想軌道の組 $\{a\}$ に対してのみ、また占有軌道 i と j の組に対しては全て変換を行う。2 次の摂動エネルギーの評価は Head-Gordon らの方法²を用いて行う。

$$(\mathbf{S}_2)_{ia,ia'} = \delta_{ia'} S_{aa'} \quad (2)$$

$$(\mathbf{F}_2)_{ia,ia'} = F_{ii'} S_{aa'} - \delta_{ii'} F_{aa'} \quad (3)$$

(2)式で定義される \mathbf{S}_2 行列を対角化するユニタリー行列 \mathbf{U}_S を求めて、固有値が小さいベクトルを除去し、規格化する行列 \mathbf{X}_S を求める。次に、(3)式で定義される \mathbf{F}_2' ($=\mathbf{X}_S^\dagger \mathbf{F}_2 \mathbf{X}_S$) を対角化する行列 \mathbf{X}_F を求めて、固有値が小さいベクトルを除去する。以上の操作により、virtual 軌道を持つ線型従属の問題が除去できる。 \mathbf{X} ($=\mathbf{X}_S \mathbf{X}_F$), \mathbf{f}_2 ($=\mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}_2 \mathbf{X}$), \mathbf{V}' ($=\mathbf{X}^\dagger \mathbf{V} \mathbf{X}$) を用いて、局在化軌道を用いた 2 次の摂動エネルギー E_2 は(4)式ようになる。

$$E_2 = \sum_{iajb} V'_{iajb} V'_{iajb} / \{(\mathbf{f}_2)_{ia} + (\mathbf{f}_2)_{jb}\} \quad (4)$$

【結果と考察】 2 つの DNA 塩基対間の水素結合に対して 6-31G**基底関数を用いて RHF 法で構造の最適化を行い、Boys の局在化軌道を用いた 2 次摂動エネルギーの計算(LMP2)と通常の MP2 計算を行った結果を Table 1 に示した。Domain 1 では occupied 軌道から 1.5 Å までの virtual 軌道を使い、電子相関を取り込んでいる。また、1.5 Å から 0.5 Å 刻みで Domain 4 ま

での3つのDomainに対してもLMP2計算を行った。LMP2計算では、Domainを大きくすると、Basis Set Superposition Error(BSSE)の寄与が大きくなり、MP2計算の結果に近づく。一方、BSSEの寄与を除くために、Bernardiらのcounterpoise(CP)法³で補正を行ったLMP2+CP法の結果では4つのDomainの結果は通常のMP2法の結果によく一致している。次に、Fig. 2の赤枠内と外でvirtual軌道を取り込む範囲を

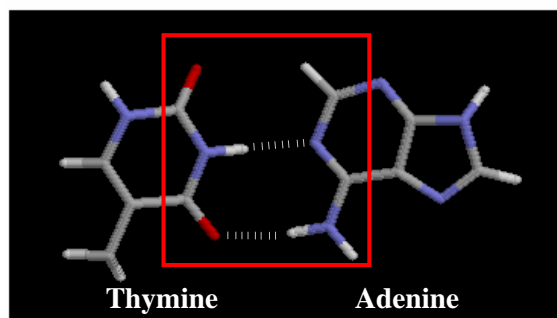


Fig. 2. The hydrogen bond interaction of adenine–thymine.

変化させてLMP2計算を行った結果をTable 2に示した。水素結合に重要な部分、赤枠の部分だけを大きいDomainを用いて計算した場合、分子全体で同じサイズのDomainを用いた場合と比べても良好な値が得られた。つまり、大規模な分子を取り扱う上で、反応などに重要な部分だけを選択して低コストで正確に取り扱える可能性が示唆される。

Table 1. The hydrogen bond interactions, in kcal/mol, of two base pairs, adenine–thymine (A-T) and cytosine–guanine (C-G), which were estimated using the local and canonical MP2 methods with the 6-31G** basis set. The LMP2+CP values were corrected by the CP method. The values in the parentheses denote the difference between the local and canonical MP2 methods.

Method	Domain 1	Domain 2	Domain 3	Domain 4 ^a	MP2
LMP2(A-T)	13.3(-4.1)	14.6(-2.8)	15.8(-1.6)	16.6(-0.8)	17.4
LMP2(C-G)	29.0(-2.8)	29.6(-2.2)	29.8(-2.0)	30.1(-1.7)	31.8
LMP2(A-T)+CP ^b	11.4(-0.5)	12.4(0.5)	11.9(0.0)	12.1(0.2)	11.9
LMP2(C-G)+CP ^b	26.6(0.0)	26.7(0.1)	25.7(-0.9)	25.8(-0.8)	26.6

^a Domain 4 permits electronic excitations to virtual orbitals that are 3.0 Å away from occupied orbitals.

^b The BSSE is corrected by the CP method.

Table 2. The hydrogen bond interactions, in kcal/mol, of two base pairs, adenine–thymine and cytosine–guanine, by the LMP2 method with two domains.

Method	Domain 1	Domain 2	Domain 3	Domain 4 ^a	MP2
adenine–thymine					
Domain 0 ^b	13.2	14.4	15.5	17.2	17.4
Domain 1	13.3	14.6	15.1	16.0	17.4
Domain 2	13.4	14.6	14.6	16.0	17.4
cytosine–guanine					
Domain 0	31.9	32.7	32.7	33.2	31.8
Domain 1	29.0	29.6	30.5	30.4	31.8
Domain 2	29.0	29.6	30.5	30.4	31.8

^a Domain 4 permits electronic excitations to virtual orbitals that are 3.0 Å away from occupied orbitals.

^b Domain 0 permits electronic excitations to virtual orbitals that are 1.0 Å away from occupied orbitals.

【参考文献】

- 1 Y. Nakao and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 6375 (2004)
- 2 P. E. Maslen and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **283**, 102 (1998); *J. Chem. Phys.* **109**, 7093 (1998)
- 3 S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970)