

### 3P132 局所射影軌道を用いた摂動展開に適しているゼロ次ハミルトニアンを選択 (広島大QuLiS<sup>1</sup>・九大情基<sup>2</sup>) ○ 岩田末廣<sup>1</sup>, 永田武史<sup>2</sup>

【序】局在軌道を用いた摂動展開は、大きな系の高速計算のために、いくつかの研究グループが取り組んでいる。おおくの場合、励起軌道を「原子軌道」を被占軌道に直交化して局在化しているために、励起軌道に対するフォック行列は対角的ではなく、また、励起軌道間の重なり積分も残る。そのため、摂動展開において、大次元の連立方程式を解く必要が生じる。本研究では、我々が開発した局所射影軌道を用いた摂動展開において、この困難を避けるゼロ次ハミルトニアンを選択し、弱い分子間相互作用を高速に計算する方法を開発する。

【Hylleraus 汎関数】局在軌道を基底にした摂動展開では、励起軌道が非直交かつ Fock 行列要素が対角的でない場合が多い。そのために、励起軌道の「軌道エネルギー」が定義できないため、摂動項の計算には Hylleraus 汎関数

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle - 2 \langle \Psi^{(1)} | \hat{H} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (1)$$

を変分法によって解くことになる。この方程式は大次元の連立方程式になるため、高速化のために様々な努力が続けられている[文献 1,2]。通常は、少なくとも、被占軌道は直交しており、かつ Fock 行列も対角形をしている正準(canonical)軌道の場合が多い。しかし、我々が開発した局所射影軌道(locally projected SCF MO, LP MO)では、被占軌道も完全には直交しておらず、また Fock 行列も厳密には対角形ではない。そのため(1)の行列要素の計算は複雑になり、(1)をそのまま解くと大変時間がかかるが、プログラムを作成(LP MP2)し、テスト計算を行った。図 1 は、水 2 量体(基底関数 cc-pVDZ)の結合エネルギーの OO 距離依存性を、通常の MP2 および counterpoise 補正を加えた CP-MP2 と比較している。LP-MP2 は CP-MP2 と類似のポテンシャル曲線を与えている。CP-MP2 は、一般に過大な CP 補正を与えることが経験的に知られているので、LP-MP2 の結果はこの方法の有望性を示唆している。LP MO では、被占軌道も励起軌道も共に局在しているので、摂動項に寄与する項を分類して相互作用を分割することができる。図 2 がその結果である。

#### 【LP MO にあった摂動展開】LP

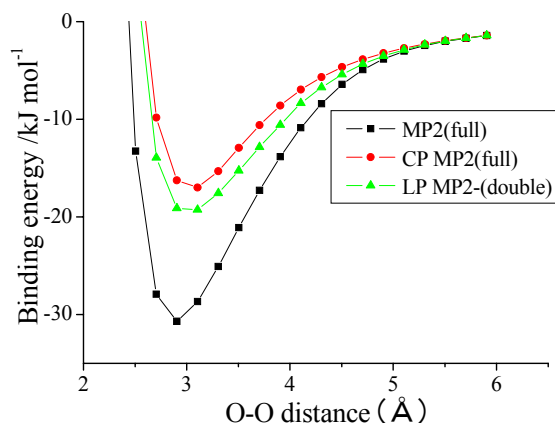


図 1 水 2 量体(cc-pVDZ): MP2 と式(1)による結果の比較

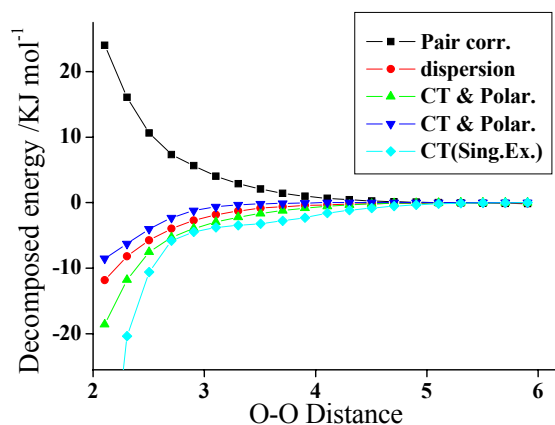


図 2 水 2 量体(ccVDZ)相互作用エネルギーのエネルギー分割

MO では、励起軌道も局所軌道に射影する(localized excited MO, le-ex)[文献 3]。しかし、被占軌道との直交性を保持するためには、励起軌道のいくつかは部分的に非局在化(partial delocalized MO, pd-ex)してしまう。結果として、2 成分系を例にとると、MO 間の重なり積分行列と Fock 積分行列は次のような形をしている。ここで、 $nz$  は非ゼロの可能性のある部分行列であり、 $\Lambda$  は対角行列

$$S^{MO} = \begin{bmatrix} & A_{oc} & A_{le} & A_{pd} & B_{oc} & B_{le} & B_{pd} \\ A_{oc} & 1 & 0 & 0 & nz & 0 & 0 \\ A_{le} & 0 & 1 & 0 & 0 & nz & nz \\ A_{pd} & 0 & 0 & 1 & 0 & nz & nz \\ B_{oc} & nz & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ B_{le} & 0 & nz & nz & 0 & 1 & 0 \\ B_{pd} & 0 & nz & nz & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad F^{MO} = \begin{bmatrix} & A_{oc} & A_{le} & A_{pd} & B_{oc} & B_{le} & B_{pd} \\ A_{oc} & \Lambda_{oc}^A & \sim 0 & nz & nz & nz & nz \\ A_{le} & \sim 0 & \Lambda_{le}^A & nz & nz & nz & nz \\ A_{pd} & nz & nz & \Lambda_{pd}^A & nz & nz & nz \\ B_{oc} & nz & nz & nz & \Lambda_{oc}^B & \sim 0 & nz \\ B_{le} & nz & nz & nz & \sim 0 & \Lambda_{le}^B & nz \\ B_{pd} & nz & nz & nz & nz & nz & \Lambda_{pd}^B \end{bmatrix}$$

列であり、その要素は近似的に「軌道エネルギー」となっている。 $nz$  の部分も値は小さい。この性質を利用して、式(1)を近似的に解く方法を検討する。LP MO を基底とする励起電子配置は参照閉殻 scf 関数と直交するが、1 電子励起配置間、2 電子励起配置間は直交せず、また規格化因子にも重なり積分が残る。

ハミルトニアンを  $\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{f}(i) + \sum_{i<j}^{N_e} \hat{g}(i, j)$  に分離する。 $\hat{f}(i)$  は Fock 演算子である。通常の

Møller-Plesset 法ではこの項がゼロ次ハミルトニアン  $H^{(0)}$  であるが、今の課題では MO はこの演算子を対角にしないので、 $H^{(0)}$  を

$$H^{(0)} = \sum_{\omega} |\Phi_{\omega}\rangle \Delta E_{\omega}^0 \langle \Phi_{\omega}|, \quad \Delta E_{\omega}^0 \equiv \langle \Phi_{\omega} | \sum_i^{N_e} \hat{f} | \Phi_{\omega} \rangle - \langle \Phi_{cl} | \sum_i^{N_e} \hat{f} | \Phi_{cl} \rangle \quad (2)$$

と定義すると、(1)式に対応する連立方程式は、 $(\mathbf{1} + \Delta)\Xi(\mathbf{1} + \Delta)\mathbf{a}^{(1)} = -\mathbf{v}^{(0)}$

と書け、ここで電子配置間の重なり積分行列  $\langle \Phi_{\eta} | \Phi_{\zeta} \rangle \equiv \mathbf{1} + \Delta$ , 対角行列  $\Xi_{\eta\zeta} = \delta_{\eta\zeta} \Delta E_{\mu}$  とおいている。1 次波動関数係数は以下のように展開でき、高速計算が可能になる

$$a_{\gamma}^{(1)} = -\frac{v_{\gamma}^{(0)}}{\Delta E_{\gamma}^0} + \sum_{\eta} \Delta_{\eta\gamma} v_{\eta}^{(0)} \left( \frac{1}{\Delta E_{\gamma}^0} + \frac{1}{\Delta E_{\eta}^0} \right) - \sum_{\eta,\kappa} \Delta_{\eta\gamma} \Delta_{\eta\kappa} v_{\kappa}^{(0)} \left( \frac{1}{\Delta E_{\gamma}^0} + \frac{1}{\Delta E_{\eta}^0} + \frac{1}{\Delta E_{\kappa}^0} \right) - \dots \quad (3)$$

$H^{(0)}$  を(2)としたために、高次の摂動項が必要になると予想される。図 3 と 4 は一電子励起のみを加え、上の式の一項目 E(20)と 3 項目 E(22)までを加えた結果を CP 修正した SCF 法の結果を比較している。【参考文献】 1) S. Saebo, J. Baker, K. Wolinski, P. Pulay, J. Chem. Phys. 120 (2004) 11423, 2) M. Schultz, H.-J.

Werner, F. R. Manby, J. Chem. Phys. 121 (2004) 737, 3) T. Nagata, S. Iwata J. Chem. Phys. 120 (2004) 3555

図 3 水 2 量体(cc-pVDZ)相互作用エネルギーの比較

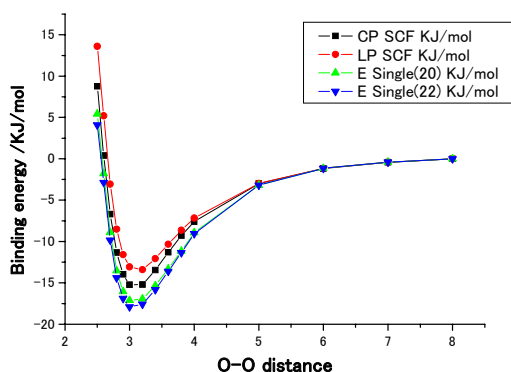


図 4 水 2 量体(aug-cc-pVDZ)相互作用エネルギーの比較

