

【緒言】有限要素(FE)基底と Gauss 基底を組合せた混合基底による電子状態計算手法の開発を進めている<sup>1)</sup>。FE 基底は局所要素内で定義される区分多項式であるため、静電場等により摂動を受けた波動関数の変化に対して柔軟な対応が可能である。電子状態計算における FEM の適用例としては 2 原子分子 2 次元系に対する高精度計算<sup>2)</sup>、擬ポテンシャル併用による第一原理分子動力学計算<sup>3)</sup>が報告されている。但し、分子軌道法で通常行われる 3 次元多分子全電子を対象とした計算において、Gauss 基底展開と比較して計算精度に関する FEM の位置付けは未だ不明確である。Gauss-FE 混合基底法では核近傍での波動関数表現を補うため Gauss 関数を組み入れていることから 3 次元空間で全電子を対象とした計算が可能であり、Gauss 基底との直接対比による精度評価が行えるようになった。現在、FE 基底の精度検討を目的として分子間相互作用エネルギーの評価を進めている<sup>4)</sup>。混合基底において空間に広がった波動関数の主たる部分は FE 基底によって表現されるため、FE 基底の精度は分子間相互作用エネルギーの評価結果に反映されるものと考えられる。本報告では H<sub>2</sub>O 4 量体を対象とした分子間相互作用エネルギー評価を行うことで、Gauss-FE 混合基底法の基底構成とその精度を検討した。

【方法】FE 基底としては Hermite 補間<sup>5)</sup>を用いた。この FE 基底に組入れる Gauss 基底の選択基準として図 1 に示す Gauss 基底に対する FE 基底の近似誤差を用いている。図の縦軸は要素中心を原子位置として、原子位置を含む 1 要素内の Gauss 基底(指数  $\alpha$ )に対して、FE 基底による近似関数を作成し、2 つの関数のずれを誤差  $s(\alpha)$  として評価したものである。本報告では、主として 6-311G を構成する Gauss 関数と FE 基底を組み合わせ、FE 基底の空間分割幅  $w$  が 1.0 bohr の場合、図 1 より指数 1.0 前後で誤差が増大しているため、この値以上の指数を持った Gauss 関数を残す必要があり 6-31G として FE 基底と組合せた。分割幅  $w=0.7$  bohr では 6-3 G、6-31G また cc-pVQZ の一部(指数  $>1.0$ )との組み合わせを検討した。図 2 には原子配置と空間分割図を重ねた。図中の 1 区画が FEM の 1 要素となる。各最隣接原子間の間隔を概ね数等分する粗い均等分割を用いている。 $x, y, z$  各軸の要素分割数は  $28 \times 28 \times 20$  ( $z$  軸は O 原子で形成される平面に垂直方向)として、中心から最外縁の節点までの各軸上の距離は 14.0 bohr ( $z$  軸は 10.0 bohr)で固定した。本報告の計算は全て密度汎関数理論の範疇で行われており、電子間の交換相関ポテンシャルには B-LYP を用いた。なお、FE 基底を用いることで基底数は aug-cc-pVQZ の約 700 から約 6 万に増大するが、基底が局在化していることからハミルトニアン行列表現はスパースとなるため計算時間の増大は数倍程度に抑制されている。

【結果】図 3 には、電子密度分布に対する各基底の寄与を示している。各原子に属する Gauss 関数の広がり原子位置の周辺に限られており、異なる分子間の Gauss 関数の重なりは小さい。表 1 では、Kitaura らの評価方法<sup>6)</sup>に従い、全分子間相互作用  $E_{total}$  に対する 2~4 体エネルギーの寄与  $E_{2-4}$  を評価した。 $E_{total}$  については Counterpoise (CP)法を取入れた計算を行うことにより基底関数重ね合わせ誤差(BSSE)の影響を評価した。表より、6-311G 基底

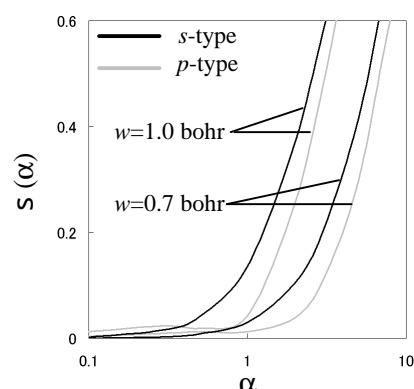


図1  $s, p$  型 Gauss 関数の指数  $\alpha$  と FE 基底の近似誤差  $s$  との関係

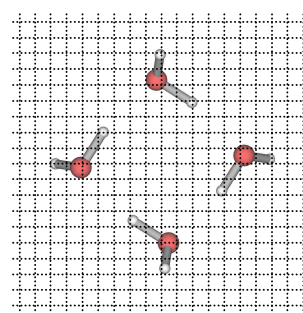


図2 H<sub>2</sub>O 4 量体と空間分割図 (要素幅  $w=0.7$  bohr)

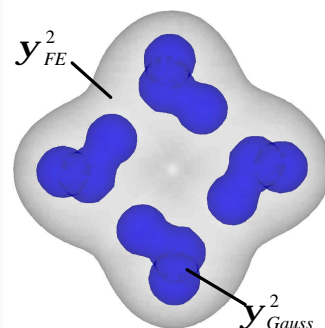


図3 H<sub>2</sub>O 4 量体の電子密度に対する各基底の寄与 6-3G-FE ( $w=0.7$  bohr) ( $1 \times 10^{-3}$  の等値面)

のような小さな基底の場合には、 $E_{total}$  を過大評価しており、CP 法補正の効果も大きくまた補正後も正しい値が得られていない。aug-cc-pVQZ のように大きな基底系の場合には、CP 法の効果も小さく B-LYP の近似レベルで得られる  $E_{total}$  の値へと収斂していると考えられる。表より、Gauss-FE 法の  $E_{total}$  は 6-311++G(2d,2p) や aug-cc-pVQZ の CP 法補正後の値と同等であり、 $E_{2-4}$  も aug-cc-pVQZ と同様の値を示した。Gauss-FE 法では CP 法補正による値の変化が小さく、FE 基底のような原子核位置に依存しない局在基底の場合には、BSSE の発生が抑制されることを示している。図 4 では分子間相互作用による電子密度分布の変化を見やすくするため、 $(H_2O)_4$  と単分子の両者の総電子密度分布の差を等値面で表現した。図より水素結合が複数存在することで、電子密度は複雑な変化を示している。6-3G-FE は、aug-cc-pVQZ と酷似した電子密度分布差を示した。Gauss-FE 法において一定精度で Gauss 関数と FE 基底が組合わされている場合、組入れた Gauss 基底の不足部は FE 基底が補完する為、図のような密度変化の表現が可能であったと考えられる。

【結言】 通常 Gauss 関数展開では、分極関数や diffuse 関数を組入れることで結合に伴う電子分布変化を表現しているが、本検討結果はこれらの関数を FE 基底により代替可能であることを示している。また、BSSE に対する補正を必要としない。これら低分子系の分子間相互作用エネルギーの検討を元にして、金属クラスターの結合エネルギーについても既存の基底系との対比による検討を進めている。

#### 【文献】

- (1) S. Yamakawa and S. Hyodo, Phys. Rev. B **71**, 035113 (2005).
- (2) C. Dusterhöft, D. Heinemann, and D. Kolb, Chem. Phys. Lett. **296**, 77 (1998).
- (3) E. Tsuchida and M. Tsukada, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3844 (1998).
- (4) 山川俊輔、兵頭志明、第 9 回理論化学討論会講演要旨集 (2005).
- (5) 山川俊輔、兵頭志明、分子構造総合討論会講演要旨集 (2004).
- (6) K. Kitaura, T. Sawai, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **312**, 319(1999).

表1  $(H_2O)_4$  の分子間相互作用エネルギー (kcal/mol)

| Basis set                 | $E_2$ | $E_3$ | $E_4$ | $E_{total}$<br>(1) | $E_{total}(CP)$<br>(2) | (1)-(2) |
|---------------------------|-------|-------|-------|--------------------|------------------------|---------|
| 6-31G-FE( $w=1.0$ )       | -14.8 | -7.5  | -0.7  | -23.0              | -23.0                  | 0.0     |
| 6-3G-FE( $w=0.7$ )        | -17.3 | -7.5  | -0.7  | -25.5              | -25.5                  | 0.0     |
| 6-31G-FE( $w=0.7$ )       | -16.3 | -7.5  | -0.7  | -24.5              | -24.5                  | 0.0     |
| VQZ( $>1$ )-FE( $w=0.7$ ) | -16.9 | -7.5  | -1.1  | -25.5              | -25.5                  | 0.0     |
| 6-311G                    | -45.8 | -7.5  | -1.3  | -54.6              | -40.3                  | -14.3   |
| 6-311++G(2d,2p)           | -19.9 | -6.9  | -0.8  | -27.6              | -25.8                  | -1.8    |
| aug-cc-pVQZ               | -16.0 | -8.4  | -1.6  | -26.0              | -25.9                  | -0.1    |

$E_{total} = E_2 + E_3 + E_4$  ( $E_n$ :  $n$  体エネルギーの寄与)  
Gauss 関数のみの計算には Gaussian 03 を使用

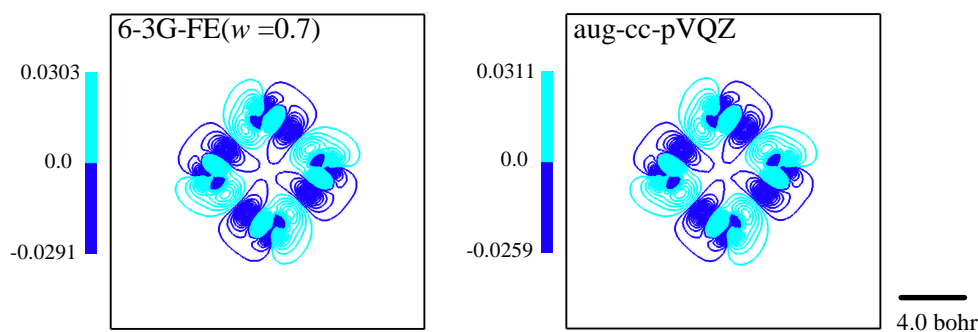


図 4  $(H_2O)_4$  と単分子との総電子密度差  
 $\rho^2 = \rho^2(ABCD) - \rho^2(A) - \rho^2(B) - \rho^2(C) - \rho^2(D)$   
 4 個の酸素が作る平面上の等高線図 (等高線の間隔は  $6 \times 10^{-4}$ )