

## 単一フォック演算子法による局所射影分子軌道法 理論と応用

(広島大学 QuLiS) 岩田末廣

この十年あまりの間に、水素結合やファンデワールス力で結合している分子クラスターの実験データの解析において、量子化学計算が不可欠な手段として確立した。最近出版される実験論文の多くは、分子軌道法あるいは密度汎関数法を利用した非経験的量子化学計算の結果を参照している。実験家自らが計算する頻度が高くなっている。実験手段の進歩も著しく、クラスターサイズ選別技術の向上により、100 を越える構成分子数を選別した分光データも報告されている。この実験面での発展に、理論計算化学が対応するには、いわゆる linear scaling 法の実用化と、モンテカルロ法などによる統計的な手段との結合が要請されている。また、量子化学計算の実際においては、Basis set superposition error (BSSE、基底関数欠損誤差) が計算結果の信頼度を低下させ、これを補正する Counterpoise(基底均衡、CP) 法は、 $2N+1$  回の計算を要求して ( $N$  は構成分子の数)、linear scaling の妨げとなる。局在化分子軌道の利用は、linear scaling 実現の一つの方法として、多くのグループが様々な観点で研究を進めている (Saebø, Pulay<sup>1</sup>)。M. Couty 等は ELMO(Extremely Localized Molecular Orbital) と称して、非直交な軌道を直接求める方法を開発している<sup>2</sup>。

我々は、最近、BSSE をできるだけ避け、かつ効率の高い方法として、局所射影演算子を利用し、クラスターを構成する各分子内の基底関数だけで分子軌道を展開する局所射影分子軌道法 (Locally Projected Molecular Orbital, LP MO) を開発してきた<sup>3</sup>。この方法は、SCF 近似では、分子間相互作用エネルギーを過小評価する本質的欠陥があるが、2 次の摂動で電荷移動項を加えることによって、CP 補正とほぼ同等な結合エネルギーを高速に見積もることができることを示した<sup>4</sup>。さらに、分子内電子対励起、分散項、分散-電子交換項を加えることによって、CP 補正 MP2 と類似のポテンシャルエネルギー曲線を得ることができる<sup>5</sup>。本研究では、これまで、閉殻分子から構成されているクラスターに限られていた方法を、開殻分子を一つ含むクラスター系に適用する方法を開発する。

### 非直交分子軌道に対する定常条件

LP MO 法では、分子軌道間には、直交条件を課さずに、Hartree-Fock 方程式を導く。その手法を分子一つの場合に適用する。一つのスレーター行列式に用いられる非制限被占分子軌道係数  $T^\alpha, T^\beta$  を使うと、密度行列は、

$$D^\alpha = T^\alpha (\tilde{T}^\alpha S T^\alpha)^{-1} \tilde{T}^\alpha \quad (1)$$

と書ける。 $D^\alpha$  は、直方形行列  $T^\alpha$  を変化させると、

$$\delta D^\alpha = \left[ 1 - T^\alpha (\tilde{T}^\alpha S T^\alpha)^{-1} \tilde{T}^\alpha S \right] \delta T^\alpha (\tilde{T}^\alpha S T^\alpha)^{-1} \tilde{T}^\alpha + \text{transpose of the first term} \quad (2)$$

と変化する。密度行列とその変化の式を用いて、電子エネルギー  $E$  の変化  $\delta E$  を計算すると

$$\delta E = 2Tr \tilde{Z}^\alpha \delta T^\alpha + 2Tr \tilde{Z}^\beta \delta T^\beta \quad (3)$$

$$Z^\alpha \equiv \left[ 1 - S T^\alpha (\tilde{T}^\alpha S T^\alpha)^{-1} \tilde{T}^\alpha \right] F^\alpha T^\alpha (\tilde{T}^\alpha S T^\alpha)^{-1} \quad (4)$$

を得る。定常条件は、 $Z^\alpha = 0, Z^\beta = 0$  となり、

$$F^\alpha T^\alpha = S T^\alpha (\tilde{T}^\alpha S T^\alpha)^{-1} \tilde{T}^\alpha F^\alpha T^\alpha \quad (5)$$

<sup>1</sup>S. Saebø, P.Pulay, J. Chem. Phys. 86, 914, (1987)

<sup>2</sup>M. Couty, C. A. Bayse, M. Hall, Theor. chem. Accounts, 97, 96 (1997)

<sup>3</sup>T. Nagata, O. Takahashi, K. Saito, S. Iwata, J. Chem. Phys. 115, 3553 (2001)

<sup>4</sup>T. Nagata, S. Iwata, J. Chem. Phys. 120, 3555 (2004)

<sup>5</sup>S. Iwata, T. Nagata, J. Chem. Phys. submitted.

を得る。規格直交条件  $\tilde{T}ST = 1$  の場合は通常の式になる。射影演算子  $\hat{P}^\alpha \equiv \sum_{i,j} |\phi_i^\alpha\rangle \langle \phi_j^\alpha| \phi_j^\alpha\rangle^{-1} \langle \phi_j^\alpha|$  を導入すると、この式は

$$(\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha) \hat{F}^\alpha \hat{P}^\alpha = 0 \quad (6)$$

となり、 $(\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha)$  は空軌道の張る空間の射影演算子であるから、(3) は Brillouin 条件に他ならない。単一フォック演算子

$$\begin{aligned} \hat{G}^\alpha = & \hat{P}^\alpha (\hat{F}^\alpha + \hat{\Omega}_{om}) \hat{P}^\alpha + (\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha) (\hat{F}^\alpha + \hat{\Omega}_{um}) (\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha) \\ & + \eta_{dm-um} \left[ (\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha) \hat{F}^\alpha \hat{P}^\alpha + \hat{P}^\alpha \hat{F}^\alpha (\mathbf{1} - \hat{P}^\alpha) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

を定義して、適切な非直交初期分子軌道から出発して、定常条件を満たす軌道を求めることができる。

### 制限開殻系 (最高スピン多重度) の定常条件

スピン制限開殻系分子軌道法では、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンの空間部分は等しいという制限がある。すなわち、

$$\mathbf{T}^\beta \equiv \mathbf{T}^d, \quad \mathbf{T}^\alpha = \left( \mathbf{T}^d, \mathbf{T}^s \right) \equiv \mathbf{T}^{ds} \quad (8)$$

分子軌道が直交していない場合には、スレーター行列式が  $\hat{S}^2$  の固有関数であるためには、この条件だけでは不十分である。 $\hat{S}^2$  の期待値  $\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle$  は  $\frac{1}{4}N_s(N_s + 2) + N_d - Tr [D^\alpha S D^\beta S]$  となる。ここで  $N_d, N_s$  は被占数 2, 1 の軌道 (DOMO と SOMO) の数である。 $Tr [D^\alpha S D^\beta S] = N_d$  が成立するためには、SOMO は DOMO と直交していなければならないことを証明することができる。結果として、定常条件は以下のようになる<sup>6</sup>。

$$\left\{ \mathbf{1} - (\hat{P}^d + \hat{P}^s) \right\} \hat{F}^\alpha + (1 - \hat{P}^d) \hat{F}^\beta \hat{P}^d = 0 \quad (9)$$

$$\left\{ \mathbf{1} - (\hat{P}^d + \hat{P}^s) \right\} \hat{F}^\alpha \hat{P}^s = 0 \quad (10)$$

を得る。 $\hat{P}^d, \hat{P}^s$  はそれぞれ、2 電子被占のみ、1 電子被占軌道の張る空間への射影演算子である。

### 開殻分子を含む分子クラスターの LP MO

この場合も、SOMO はすべての DOMO と直交していなければならない。この条件を加味すると、定常条件を同様に導出することができる。LP MO では、軌道係数行列は各分子毎に分割されていて、定常条件は各分子毎の式になる。開殻軌道に対しては、

$$\left\{ \mathbf{1} - (\hat{P}^d + \hat{P}^s) \right\} \hat{F}^\alpha + (\mathbf{1} - \hat{P}^d) \hat{F}^\beta \left( \mathbf{1} - \hat{P}_{\notin X}^d \right) \hat{P}_X^d = 0 \quad (11)$$

ここで、 $\hat{P}_{\notin X}^d$  は分子  $X$  以外の分子に被占される軌道空間への、 $\hat{P}_X^d$  は分子  $X$  に被占される軌道空間への射影演算子である。開殻分子  $A$  の 1 電子被占軌道に対しては

$$\left\{ \mathbf{1} - (\hat{P}^d + \hat{P}^s) \right\} \hat{F}^\alpha \hat{P}_A^s = 0 \quad (12)$$

なる。これらの方程式を、単一 Fock 演算子を定義することによって繰り返し法によって解くことを試みた。しかし、SOMO を開殻分子に局所化した上で、すべての DOMO と直交を強制し、単一フォック演算子法で解くと、解が振動し収束を得ることができなかった。

LP MO では、Fock 行列は supermolecule 法と同じ大きさだが、各分子に分割して解くために、開殻系クラスターの経験では、収束もよくまた 1cycle の時間も早い。LP MO を初期 MO として、クラスター全体に非局在化した非直交分子軌道を求めることができると期待される。

<sup>6</sup>5 月の理論化学討論会では、 $\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle$  に対する条件を見落としていたので、 $(\hat{P}^d + \hat{P}^s)$  は  $\hat{P}^{ds}$  としていた。この場合も  $\langle \Phi | \hat{S}^2 | \Phi \rangle$  の期待値が正しい値にはならないが、定常条件にはなっている。