

## 序

近年、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。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。一方、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。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。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 次の摂動で一電子励起(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>1</sup> 本報告では、モンテカルロ法での利用を目指して、この方法の性能を検討した。

## 方法

LP MO 法の被占軌道は、分子クラスターを構成する各分子上に置かれた基底関数によって展開されており、厳密な単分子基底(Strict monomer basis set, SMBS)といえる。摂動展開に用いる励起軌道も SMBS であることが望ましいが、摂動展開のために励起軌道は、すべての被占軌道に直交していなければならないという条件を満たさせるためには、一部 SMBS の性質を放棄しなければならない。本研究では、分子 A 上の SMBS 励起軌道を次の固有値方程式を解いて求める。

$$(1 - \widehat{P}_{occ}) \chi_A t_{Ak}^{ex} = \chi_A t_{Ak}^{ex} \eta_{Ak}$$

ここで、 $\widehat{P}_{occ}$  はすべての被占軌道の張る空間への射影演算子、 $\chi_A t_{Ak}^{ex}$  は分子 A 上の基底関数で展開された励起軌道である。 $\eta_{Ak} = 1$  の軌道が SMBS 励起軌道となる。本計算では、0.99999 以上の軌道を SMBS と見なした。 $\eta_{Ak} < 0.99999$  の軌道には

$$\varphi_{Ak}^{pd} \equiv N_{Ak} (1 - \widehat{P}_{occ}) \chi_A t_{Ak}^{ex}$$

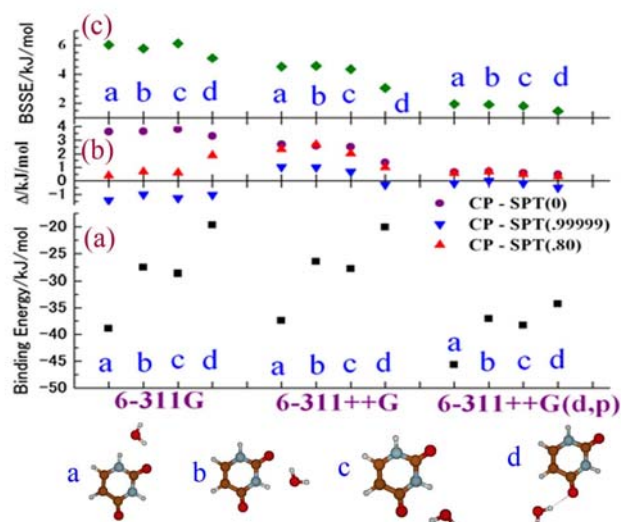
として、部分的に非局在(partially delocalized, pd)した励起軌道を求めた。LP MO 被占軌道は異

なる分子間では非直交であり、また正準軌道でもないため、摂動計算では連立方程式を解かなければならない。一電子励起摂動(SPT)において考慮する励起軌道を固有値 $\eta$ の値で区別し、 $BE_{LP SPT}(\eta)$ とする。 $BE_{LP SPT}(0)$  ではすべての励起軌道を、 $BE_{LP SPT}(0.99999)$ では、SMBS 励起軌道のみを考慮したことになる。CP 補正 SCF による結合エネルギー  $BE_{CP}^{SCF}$  との差

$$\Delta(\eta) \equiv BE_{CP}^{SCF} - BE_{LP SPT}(\eta)$$

を計算して、 $BE_{LP SPT}(\eta)$ を評価する。

図 1. ウラシルー水錯体の 4 異性体



CP 補正結合エネルギー $BE_{CP}$ からのずれ $\Delta(\eta) \equiv BE_{CP} - LP\ SPT(\eta)$  (水クラスター $(H_2O)_n$ ,  $n=1\sim 8$  に対して)

Basis sets	$\langle \langle BE_{CP} - LP\ SPT(\eta) \rangle \rangle / n_{water}$ /kJ/mol			$\langle \langle BE_{CP} - LP\ SPT(\eta) \rangle \rangle / BE_{CP}$			$\max \{ \langle \langle BE_{CP} - LP\ SPT(\eta) \rangle \rangle / BE_{CP} \}$		
	$\eta_{thre}=0$	$\eta_{thre}=0.9$	$\eta_{thre}=0.99999$	$\eta_{thre}=0$	$\eta_{thre}=0.9$	$\eta_{thre}=0.99999$	$\eta_{thre}=0$	$\eta_{thre}=0.9$	$\eta_{thre}=0.99999$
6-311++G3d2p	-0.66	-0.76	-2.18	0.03	0.04	0.12	0.11	0.12	0.20
avdz	-0.89	-1.15	-3.79	0.05	0.06	0.21	0.13	0.15	0.30
6-311++Gdp	1.07	0.70	-1.32	-0.06	-0.04	0.06	-0.13	-0.07	0.15
vdz	5.77	0.64	-3.85	-0.33	-0.05	0.19	-0.51	-0.21	0.28
6-311++G	4.38	3.42	0.93	-0.15	-0.11	-0.04	-0.21	-0.17	-0.12
6-311G	5.30	2.44	-2.34	-0.17	-0.08	0.06	-0.23	-0.13	0.18
6-31++G	4.95	3.78	-1.50	-0.17	-0.13	0.03	-0.22	-0.19	0.17
6-31+G	4.90	3.73	-2.11	-0.16	-0.12	0.05	-0.22	-0.18	0.20
6-31G	2.02	-0.94	-7.36	-0.06	0.02	0.20	-0.13	0.15	0.32
STO-6G	11.88	11.88	-15.11	-1.38	-1.38	1.54	-2.16	-2.16	1.96

LP MO SPT は、Power PC G5(2.7GHz)上で計算した。

## 結果

図1は、ウラシルー水錯体の4異性体(構造はB3LYP/6-311++G(d,p)で決定<sup>2</sup>)に対して、6-311G, 6-311++G, 6-311++G(d,p)による結果を示している。 $BE_{CP}^{SCF}$ に比べても、また、BSSEに比べても、誤差 $\Delta(\eta)$ が小さいことが明らかである。特に、6-311++G(d,p)ではほとんど無視でき、また、 $\eta$ 依存も小さい。さらに、水クラスター $(H_2O)_n$ ,  $n=2\sim 8$ についても、各種の基底関数を用いて計算した(構造はB3LYP/6-311++G(d,p)で決定<sup>3</sup>)。この計算では、意図的に、強い水素結合系のみならずあまり安定ではない異性体も計算対象にしている。上表には、水分子の数 $n$ および

$BE_{CP}^{SCF}$ で規格化した平均値を示している。また、図2は、24個の水クラスターに対する6-311++G(d,p)基底の結果である。 $\eta=0.99999$ として励起軌道をSMBSのみとすると、ほとんどの場合、 $\Delta(\eta)$ が負となり、 $BE_{LP SPT}$ は $BE_{CP}$ に比し、過小評価している。この基底の場合、 $\eta=0.9, 0.0$ で、 $\Delta(\eta)/n$ は1kJ/mol以下となり、 $BE_{LP SPT}$ が $BE_{CP}$ のよい近似となることを示している。図3は、この計算に要したsystem time(2電子積分計算を含む)である。ほぼ $n^2$ に比例している。経過時間はsupermolecule SCF計算とほぼ同じである。表で興味がある点の一つは、小さい基底関数(STO-6Gを除く)で、 $\eta=0.99999$ とすると、 $BE_{LP SPT}$ が $BE_{CP}$ に近くなることである。すなわち、BSSEには、非局在した励起軌道が関与しているといえる。最近、我々の方法の簡略版をHead-Gordon<sup>4</sup>等は提案しているが、彼らの励起軌道は完全に非局在であるので、一電子励起項によってBSSEを引き起こすことになる。

図2. 水クラスター $(H_2O)_n$ ,  $n$ で規格化

●:  $n=0$ . ▲:  $n=0.90$ . ▼:  $n=0.99999$

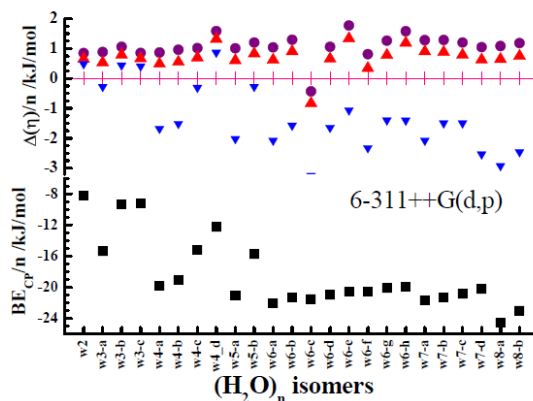
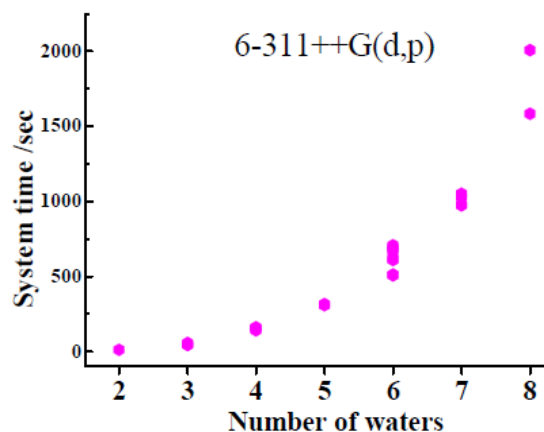


図3. system cpu ( $n=1$ あたり34基底)



<sup>1</sup> Iwata and Nagata, Theor.chem.acc. in press (2006); Nagata and Iwata, J. Chem. Phys. 120 (2004) 3555; Nagata, Takahashi, Saito and Iwata, J. Chem. Phys. 115 (2001) 3553.

<sup>2</sup> Zhao, Iwata, and Aida, unpublished.

<sup>3</sup> Ohno, Okimura, Akai, Katsumoto, Phys.Chem.Chem.Phys. 7 (2005) 3005.

<sup>4</sup> Khaliullin, Head-Gordon, Beil, J.Chem.Phys. 124 (2006)204105