

局所展開分子軌道理論とその応用

岩田末廣

広島大学 量子生命科学プロジェクト研究センター

分子間相互作用エネルギーの量子化学計算では、基底関数の不十分さに由来する基底関数欠損誤差(basis set superposition error, BSSE)の補正が多くの場合必要である。広く使われている補正方法は均衡(counterpoise, CP)補正である。例えば、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4$ を例にとると、Mg と 4 個の水の計算も、錯体全体の基底関数を用いて計算しなければならず、大変計算時間がかかる。この問題を克服するために、我々は局所展開分子軌道法(Locally Projected MO, LP MO)を開発してきた。理論的解析により、HF 波動関数に一電子励起(Single excitation, SE)を加えると BSSE を取り除いたエネルギーを近似

的に得ることができることを明らかにしてきた。今回、その実証的検証を行った。Fig.1 は、本シンポジウム 1B2b で報告されている uracil- H_2O の 4 個の異性体結合エネルギーの基底関数依存を調べている。CP SCF は CP 補正 scf、LP SPT は LP MO SE 摂動(PT)の結果である。(0),(99)は考慮する励起軌道の選択を決める因子である。Fig.2 では、岡井、石川、富宅らが研究している $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ の計算例である。岡井等が B3LYP/6-31++(d,p)で極小構造を決定したクラスターの構造を用いている。は BSSE の絶対値で目盛りは右側の軸である。いくつかの異性体では、大きな BSSE のために結合エネルギーが正になっている。BSSE の大きさは、クラスターの電子構造と密接に関係している。

両計算例が示すように、LP SPT は CP 補正 scf エネルギーのよい近似になっている。LP MO を求め、摂動計算に要する時間は、クラスター全体の scf 計算よりも短い。モンテカルロ計算に適した方法といえる。

構造を提供していただいた神戸大学の岡井、石川、富宅に感謝します。

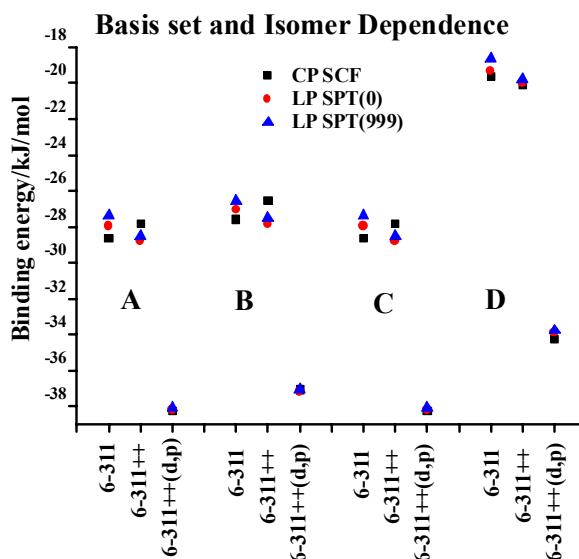


Fig. 1 Uracil-water complex

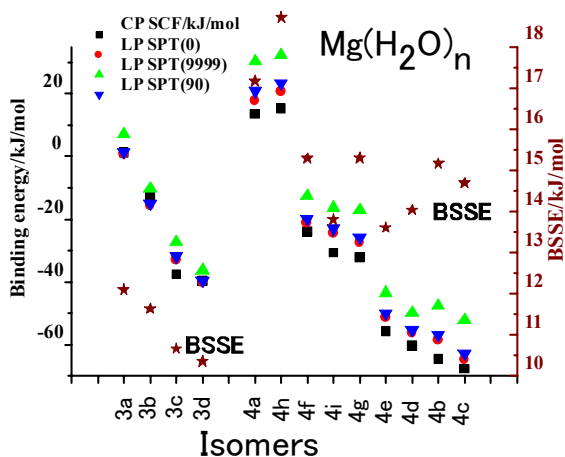


Fig. 2 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3$ and $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4$