

2C3b

局所射影分子軌道による 分子間相互作用エネルギーに対する高次摂動補正

広島大学 QuLiS・理学研究科

岩田末廣.

分子間相互作用の量子化学計算では、相互作用している分子や全系で、1 電子基底関数およびエネルギー期待値を計算する方法に釣り合いのとれた近似を採用することが望ましい。しかしながら、実際の計算ではこの要請に沿うことは困難である。1 電子基底関数が、構成分子の計算と全系の計算で不釣り合いになっているために相互作用エネルギーは過大評価される。この過大評価を「基底関数不釣り合い誤差、Basis Set Superposition Error, BSSE」といい、この誤差を取り除くために Counterpoise(釣り合い CP)補正が行われる。この補正計算には多量の計算時間が要求されるために、最近広く使われて始めている直接モンテカルロ法などでは CP 補正が行われていない。局所射影(Locally Projected, LP)MO は BSSE を原理的に含まないが、電子の非局在化を排除しているために結合エネルギーを過小評価する。この欠陥を克服するために摂動計算によって非局在化を導入する。この時問題になるのは励起軌道の取り方である。励起軌道も局所射影している Absolutely Local Excited (ALEx) MO に制限した場合とすべての励起軌道(all)場合を比較する。励起電子配置を 1 電子励起に限った上で、摂動を 2 次、3 次、4 次まで検討した。左図は、HF の 2 量体の結合エネルギーに対する基底関数依存であり、右の図は HF の 2 量体のポテンシャル曲線(基底関数は aug-cc-pVDZ,apvdz)である。両図は、3 次、4 次摂動計算が CP 補正と非常に近い値を与えることを示している。特に、左図は、apvqz 基底を用いても 2 次摂動エネルギーはわずかに CP 補正より大きな値に収束しているが、3 次、4 次摂動によって CP 補正とほとんど同じ値に収束することを示している。また、pvdz 基底ですべての励起軌道摂動計算を加えると(all),BSSE を含む未補正の結果に接近してしまう(BSSE を「回復」する)ことを示している。右図のポテンシャル曲線も ALEx 軌道に限った 3 次、4 次摂動は 0.5kJ/mol 以内で CP 補正と一致することを示している。3 次までの計算はほとんど全系に対する SCF 計算に要する計算時間と同程度であるので、実用的でかつ CP 補正の不要な方法の開発に成功したといえる。

