

機関番号：73903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20550018

研究課題名 (和文) 分子間相互作用理論とその分子クラスターへの応用

研究課題名 (英文) Theory of Molecular Interaction and Its Application to Studies of Molecular Clusters

研究代表者

岩田 末廣 (IWATA SUEHIRO)

財団法人豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号：20087505

研究成果の概要 (和文)：第一原理(ab initio)量子化学計算によって分子間相互作用エネルギーを定量的精度で計算するには、基底関数展開法に付随する誤差を取り除かなければならない。誤差を引き起こす原因には、複合系と孤立系の計算において、一電子関数(軌道, orbital)と多電子関数(電子配置, configuration)に対して整合性ある近似を採用する必要がある。孤立系に局在する条件を課して変分的に分子軌道を決定した Locally Projected Molecular Orbital(LPMO)を基底にした 1 電子励起 3 次摂動(3rd Single Excitation Perturbation Theory, 3rdSPT)と 2 電子励起 2 次摂動(2ndDPT)によって複合系と孤立系に対して整合性ある近似方法を構築することに成功した。基本的な分子間相互作用系に応用し、参照計算の結果と比較し、実用的な精度を保ちつつかつ高速に計算できるアルゴリズムを開発した。

研究成果の概要 (英文)： To evaluate the molecular interaction energy by the ab initio (first principle) quantum chemical calculations, the error inherent to the basis set expansions has to be removed or to be avoided. The causes of the error are the inconsistency in the approximation for the isolated systems and for the composite system. In the molecular orbital (MO) based theory and in most of the density functional theory (DFT), the one-electron functions (orbitals) are expanded in terms of Gaussian functions. So one of causes in the inconsistency is related with the orbitals used; which can be called the Orbital Basis Inconsistency (OBI). In MO theory, the many-electron wave functions are described by a superposition of electron configurations, or by a linear combination of Slater determinants. Thus, the second cause of the inconsistency is Configuration Basis Inconsistency (CBI). Using the locally projected molecular orbital (LPMO), the 3rd order single excitation perturbation (3rdSPT) and the 2nd order double excitation perturbation theory (2ndDPT) are developed. The theory can avoid the OBI by determining the MO under the local condition and the CBI by restricting the electron configurations in the perturbation theory. The method is tested for many molecular clusters using various basis sets, and the calculated binding energies are compared with the published reference energies. The developed code is sufficiently efficient to study a large water clusters such as (H<sub>2</sub>O)<sub>25</sub> with 3rdSPT/aug-cc-pVDZ and (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> with 3rdSPT + 2ndDPT /aug-cc-pVTZ.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：理論化学・計算化学

科研費の分科・細目：化学・基礎化学・物理化学

キーワード：分子間相互作用、分子軌道理論、基底関数欠損誤差、電子相関理論、ファン・デア・ワールス力、分散項、希ガス原子間相互作用、counterpoise procedure

### 1. 研究開始当初の背景

①量子化学計算による分子間相互作用計算では、Basis set superposition error (BSSE)と呼ばれる誤差の補正が必要であることが知られている。この誤差は counterpoise(CP)手順によって補正されているのが一般的である。BSSEの原因である Orbital Basis Inconsistency (OBI) と Configuration Basis Inconsistency (CBI)がともにこの補正法で処理されてきている。しかし、CP 補正が OBI と CBI を等しく補正することができるのか数値的にも理論的にも批判的・系統的な検討がない。

②精度高い補正法として、一連の基底関数で結合エネルギーを計算して、「完全系」へ外挿する Complete Basis Set Limit(CBS)がテスト計算用に使われている。しかし、計算時間がかかりすぎて、応用計算には適していないので、いくつかの近似法も提案されている。

③BSSEを避ける方法として、孤立分子上の基底関数で展開する方法がある。SAPT(Symmetry Adapted Perturbation Theory)はその一つの方法とみることができる。しかしこの方法は、多量体には不向きで多量体に対してはテスト計算すら報告されていない。

④多量体の量子化学計算では、CP 補正や SAPT 計算が応用上適用できないため、ほとんどの研究は BSSE を含んだままの計算している。

### 2. 研究の目的

多量体の分子間相互作用計算に適用可能な BSSE を排除した実用的計算方法を開発し、大きな分子クラスターの高精度計算を実行することを目的とする。一電子および多電子基底関数の質の向上と共に、精度が上がる「健全な」近似方法を論理的に構築する。

### 3. 研究の方法

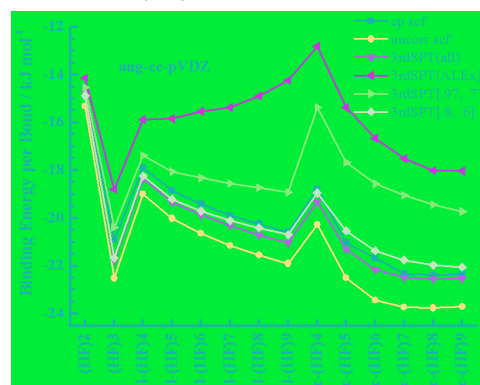
我々が研究してきた Locally Projected(LP) MO では、SAPT と違い静電的分極相互作用は Hartree-Fock エネルギーの中に取り込むことが出来ている。相互作用している分子間に渡る電子の非局在(電荷移動)は摂動的に取り込まなければならない。1 電子励起電子配置を 3 次摂動論(3rd single excitation perturbation, 3rdSPT)によって電荷移動項からの寄与を高速で計算することが出来る。分散項は本質的に電子相関によるものなので、2 電子励起を摂動論に加えなければならない。ここで気をつけなければならないのは、CBI である。摂動展開に使う励起軌道も局所射影(展開)し、2

電子励起配置を、分散項型(dispersion)の励起だけを考慮した計算、およびそれに分子内電子対相関を加えた計算するプログラムを作成した。被占軌道も励起軌道も構成分子に局在しているので、このように励起電子配置を制限することによって、CBI によって引き起こされる BSSE の混入を避けることが出来る。

### 4. 研究成果

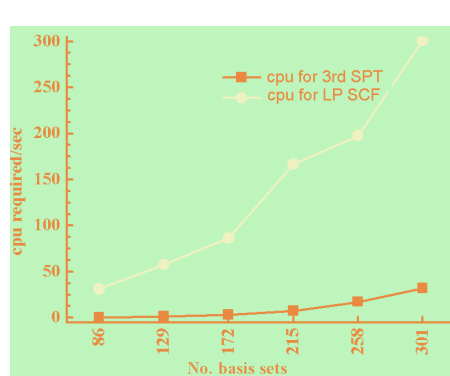
図 1 は、線形(1)および環状(c) (HF)<sub>n</sub> クラスターの水素結合当たりの結合エネルギーである(基底関数としては aug-cc-pVDZ を用い

図 1 (HF)<sub>n</sub> の結合エネルギー



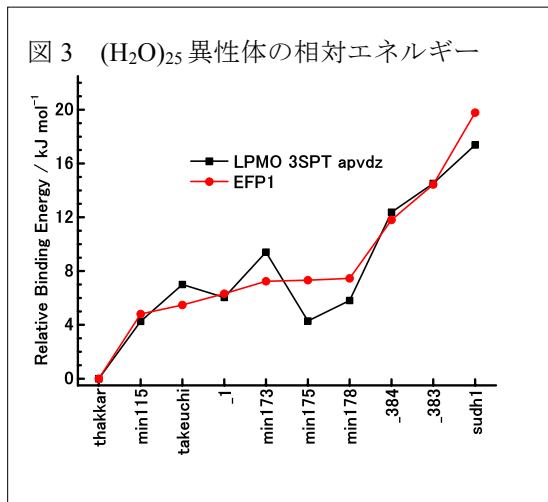
ている)。黒■が CP 補正した Hartree-Fock 計算による値、赤●が補正以前の値であり、黒■に近接した緑▼が全ての励起軌道を用いた 3rdSPT の結果である(その他の 3rdSPT は励起軌道に制限を加えているが、ここでは論じない。文献⑤)。3rdSPT は全てのクラスターについて CP 補正 Hartree-Fock の結果と 0.2kJ mol<sup>-1</sup> 以内で一致している。図 2 は 2 量体から

図 2 要した CPU



7 量体の計算に要した CPU である。n 量体の CP 補正には、全系のための基底関数で、(n+1) 回 Hartree-Fock 計算をしなければならないので、CP 補正を行うには、おおよそ図の赤●の (n+1) 倍の CPU が必要となる。

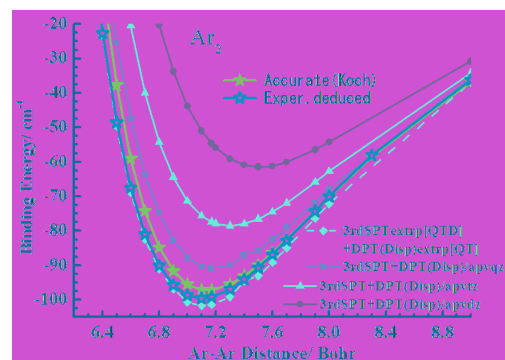
図 1 と図 2 から、LPMO 3rdSPT 計算が CP 補正 Hartree-Fock 計算を実用的に置き換える



方法となっていることが明らかであろう。現在のコードは並列化処理を行っていないが、水クラスターの 25 量体程度の計算も実行的に行える。図 3 では、EFP1 という経験的なポテンシャル関数を使った Monte Carlo シミュレーションで見いだされた異性体の相対エネルギーを比較している。EFP1 ポテンシャルが妥当な関数であることを示す結果となっている。この計算にも aug-cc-pVDZ を使っており、基底関数の総計は 1075 であるが、通常の Linux workstation で 9 時間程度の経過時間で一つの構造を計算することが出来る。CP 補正はこのような大クラスターでは適用できないので、経験的ポテンシャルに頼らざるを得なかったが、LPMO 3rdSPT によって、第一原理計算が可能になった。

希ガス原子間のような弱い相互作用では分散項が主要な力の原因になっている。水分子間の水素結合にも、分散項は寄与している。

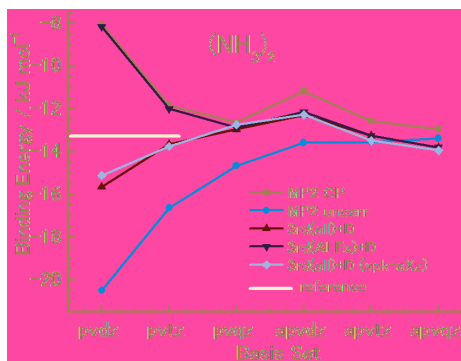
図 4 Ar<sub>2</sub> のポテンシャルエネルギー曲線



小数水クラスター異性体の結合エネルギー計算によると、複数の水素結合をしている水分子では、水素結合ネットワークの型によって分散項の寄与が大きく変化することが判明した。

図 4 は Ar<sub>2</sub> のポテンシャルエネルギー曲線

図 5 (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結合エネルギーの基底関数依存



を比較している。参考曲線(Koch による計算および実験データから推定された曲線)に加えて、aug-cc-pVXZ(X=D, T, Q)基底を使った LPMO 3rdSPT+2nd DPT(Disp のみ)の結果およびその外挿曲線を示している。外挿曲線は、偶然な結果ではあるが、正確な曲線とほぼ重なっている。

図 5 は(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結合エネルギーに対する基底関数依存を調べている。この結合は弱い水素結合の典型例であり、分散項(D)を含めることによって、参照計算の結果に近い結合エネルギーを得ることが出来る。通常の MP2 計算は CP 補正の有無で大きな変化があるが、3rd SPT + 2ndDPT(Disp)では、基底関数依存が小さく、3kJ mol<sup>-1</sup>(1kcal mol<sup>-1</sup> 以下)以内に納まっている。

ハロゲン結合は、水素結合に並んで、生体分子の相互作用として重要視されてきている。

表 1 OCH<sub>2</sub> との結合エネルギー(kJ mol<sup>-1</sup>)

	H <sub>3</sub> CCl	F <sub>3</sub> CCl	H <sub>3</sub> CBr	F <sub>3</sub> CBr
SAPT <sup>a</sup>	-4.10	-8.20	-7.11	-12.72
CCSD(T) <sup>a</sup>	-4.39	-7.70	-6.23	-10.79
MP2 <sup>a</sup>	-4.64	-7.82	-6.74	-10.92
3rdSPT+Disp	-4.55	-8.84	-6.62	-12.36
3rdSPT	+2.80	-1.83	+1.57	-4.61

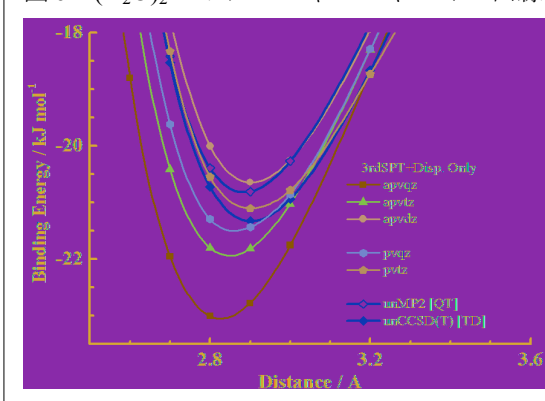
a) Riley and Hobza, J.Chem.Theo.Comp. 4(2008) 232

表 1 はその典型例である Y<sub>3</sub>CX—OCH<sub>2</sub> (Y=H, F, X=Cl, Br)の相互作用エネルギーの計算である。基底関数は aug-cc-pVTZ である。Riley

とHobzaによるSAPTとCCSD(T)の結果と良く一致している。計算量を考慮すると本方法が効率よい計算法であることが明らかである。3rd SPTはSCF(HF)近似に対応しているので、分散項(Disp)を加えてはじめてハロゲン結合が形成されることを明瞭に示しており、Hobzaらの結論と一致している。

しかしながら、LPMO 3rdSPT + 2ndDPT(Disp)には、解決すべき理論的問題点がある。図6に示す水分子2量体のO-O結合に対するポテンシャルエネルギー曲線では、基底関数をaug-cc-pVDZ, -pVTZ, -pVQZと向上させると、CP未補正MP2とCCSD(T)の外挿曲線から離れていく。エネルギー差は2kJ mol<sup>-1</sup>(0.5kcal mol<sup>-1</sup>)程度であるが、極小となる

図6 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>のポテンシャルエネルギー曲線



結合距離が短くなっていく。基底関数の質の向上が見かけ上誤差を増大させる不健康な結果である。同様な傾向は(HF)<sub>n</sub>のポテンシャルエネルギー曲線でも見いだされているので、相互作用が強くなるとこの近似の欠陥が顕著になると考えられる。この原因の解明が今後の課題の一つになっている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① S. Iwata, Dispersion correction energy based on locally projected molecular orbitals, J.Chem.Phys. (2011) in press. (査有)
- ② S. Shirai, S. Iwata, T. Tani, S. Inagaki, Ab initio studies of aromatic excimers with multi-configurational quasi-degenerate perturbation theory, J.Phys.Chem. A 115 (2011) in press. (査有)
- ③ S. Iwata, Absolutely local occupied and excited molecular orbitals in the third order single excitation perturbation theory for molecular interaction, J.Phys.Chem. A 114 (2010) 8697-8704 (査有)
- ④ T. Haino, K. Fukuda, H. Iwamoto, S. Iwata,

Noncovalent isotope effect for guest encapsulation in self-assemble molecular capsule, Chemistry-A European J. 15 (2009) 13286 - 13290 (査有)

- ⑤ S. Iwata, Absolutely local excited orbitals in the higher order perturbation expansion for molecular interaction, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 16104-16109 (査有)

[学会発表] (計 21 件)

- ① 岩田末廣, 局所射影分子軌道摂動法による分散項計算の評価、日本化学会春期年会、横浜、平成23年3月29日
- ② 川崎夕美絵、岩田末廣、松澤秀則、LiBH<sub>4</sub>およびNaBH<sub>4</sub>クラスターの構造と電子状態に関する理論研究、第4回分子科学討論会、大阪、平成22年9月15日
- ③ 岩田末廣, 局所射影分子軌道法による分散項計算 ---局所射影分子軌道法を用いた2電子励起摂動計算(2)、第4回分子科学討論会、大阪、平成22年9月14日
- ④ Suehiro Iwata, Efficient Molecular Orbital Theory for Molecular Interaction Without the Basis Set Superposition Error, Niigata, 7/Sept. 2010
- ⑤ Suehiro Iwata, Efficient molecular orbital theory for molecular interaction with dispersion force with locally projected molecular orbital, The 50<sup>th</sup> Sanibel Symposium, Georgia USA, 25/Feb. 2010
- ⑥ Suehiro Iwata, Efficient molecular orbital theory for molecular interaction with less basis set superposition error, The fourth Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Malaysia, 21/Dec. 2009
- ⑦ Suehiro Iwata, Perturbation Expansion Based on Absolutely Local Excited Molecular Orbitals and Application to Molecular Clusters, The third Japan-Czech-Slovak Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava, Slovakia, 10/Sept. 2009
- ⑧ Suehiro Iwata, Perturbation Expansion Based on Absolutely Local Excited Molecular Orbitals and Application to Molecular Clusters, International Symposium on theory of molecular structure, function and Reactivity, Kyoto, 19/July, 2009
- ⑨ S. Iwata, T. Haino, Deuteration effects on the enthalpy and entropy changes in encapsulation of methyl-containing guest molecules in molecular cages: Importance of the increase of internal rotation barrier, Molecular properties: Bridging the gap between theory and experiment, Oslo, 20/June, 2009
- ⑩ 岩田末廣, 局所射影励起軌道に基づく摂動計算と電荷移動項、第2回分子科学討論会、福岡、平成20年9月26日

- ⑪ Suehiro Iwata, Perturbation expansion based on absolutely local excited molecular orbitals, WATOC2008, Sydney, 16/Sept. 2008

[その他]

ホームページ等

<http://www.toyotariken.jp/index.html>

<http://home.n08.itscom.net/iwatasue/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岩田 末廣 (IWATA SUEHIRO)

財団法人豊田理化学研究所・フェロー

研究者番号：20087505

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし