

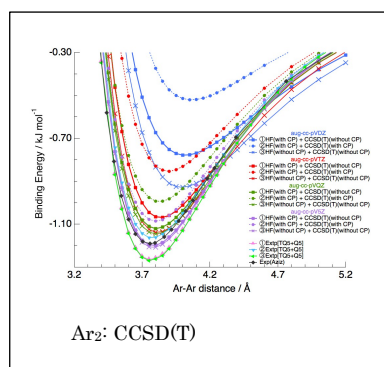
① BSSE の原因:OBI と CBI, ②第 2、第 3 隣接分子と水素結合の強さ

慶応大理工¹・分子研² 岩田 末廣

iwatasuehiro@gmail.com

① BSSE の原因:OBI と CBI (狩野(千葉工大)、松澤(千葉工大)との共同研究)

全系のエネルギーのわずかな部分を占めている分子間の相互作用エネルギーを適切に評価するためには、BSSE(Basis Set Superposition Error)を取り除かなければならない。BSSE(基底関数重ね合わせ誤差)は、近似方法に、解離極限と結合領域で不釣り合いがあることにより生じる。従って 1 電子基底関数の不均衡(Orbital Basis Inconsistency, OBI)と多電子基底関数の不均衡(Configuration Basis Inconsistency, CBI)によって誤差は



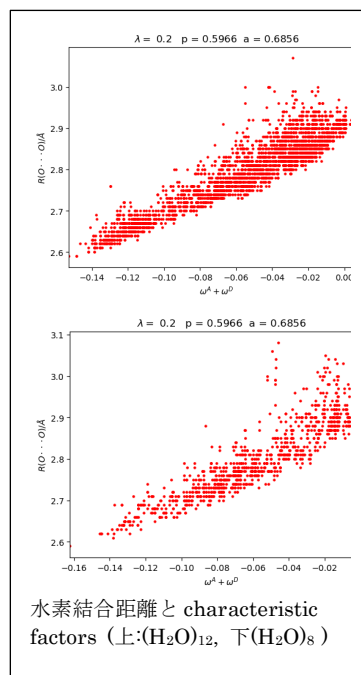
生じるが、広く使われている Counterpoise(CP)法では区別せずに『補正』する。二量体の CP 補正項(基底関数 aug-VxYZ,方法Ω)は以下のように書ける。1 行目が HF 項に対する補(OBI)、2 行目が電子相関項に対する補正(OBI と CBI)である。図では①HF 項のみの CP 補正、②HF 項、電子相関項共に CP 補正、③両項とも補正しない曲線を比較している。①

$$E_{\Omega}^{CP}(M_2; VxZ) = E_{HF}(M_2; DB^{VxZ}) + 2[E_{HF}(M; MB^{VxZ}) - E_{HF}(M; DM^{VxZ})] + E_{\Omega}^{cor}(M_2; DB^{VxZ}) + 2[E_{\Omega}^{cor}(M; MB^{VxZ}) - E_{\Omega}^{cor}(M; DM^{VxZ})]$$

と②の比較から電子相関項の CP は「過大補正」となっている事が分かる。

② 第 2、第 3 隣接分子と水素結合の強さ (赤瀬(広島大)、相田(広島大)、大野(東北大)との共同研究)

水分子間の水素結合の強さは、H 供与体(受容体)水分子がどんな水素結合ネットワークの一部になっているかに、依存していることは広く知られている。水素結合対 $\underline{a} \leftarrow \underline{d}$ は、隣接する水素結合状態を加えて $\{m^a, n^a\} \underline{a} \leftarrow \underline{d} \{m^d, n^d\}$ と記述できる。 m^a は問題の H 受容体 $\underline{a}$ への H 供与体の数、 n^a は $\underline{a}$ からの H 受容体の数である。この記述方法を第 2、第 3 隣接水素結合まで拡張する。この数値表示を H 受容体 $\underline{a}$ 、H 供与体 $\underline{d}$ に導入する事によって、特性指数 ω^A , ω^D を定義する事が出来る。この指数には (λ, p, a) の 3 パラメータしか含まれない。図では 225 の $(H_2O)_{12}$ 異性体中の 4057 対、95 の $(H_2O)_8$ 異性体中の 1041 対水素結合距離を、特性指数の和 $\omega^A + \omega^D$ の関数で表している。 λ は 0.2 と固定し、 p, a を $(H_2O)_{12}$ の集合で決めた。和 $\omega^A + \omega^D$ が少なくとも水素結合の強さの上限を決めていることを示す。



水素結合距離と characteristic factors (上: $(H_2O)_{12}$, 下: $(H_2O)_8$)

¹ 訪問教授(2012-19) ² 名誉教授