

内94-14

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

交換摂動法に基づく  
分子間相互作用の研究

申 請 者

立 川 仁 典

Masanori TACHIKAWA

化学専攻 量子化学研究

1994 年 10 月

分子間相互作用エネルギーは、固体、液体、気体の各相に対する、物質の構造や物性を決定する重要な因子である。したがって分子間相互作用の理論的研究は、分子性結晶における分子の配向、分子集合体における安定構造の決定、分子衝突の衝突断面積の計算、生体物質、触媒反応機構、さらには化学反応の初期過程、表面科学、溶媒効果等、化学、物理学、生物学、およびそれらの境界領域において極めて重要な課題となっている。物理化学的に最も興味のもたれているのは van der Waals 極小近傍であり、その領域では斥力の寄与を示す短距離力の交換エネルギーと、通常引力の寄与を示す長距離力の静電エネルギー、誘起エネルギーおよび分散エネルギーとの微妙なバランスのもとになりたっている。そのため、その領域での分子間相互作用エネルギーの大きさは、分子の電子エネルギーに比べて 5~7 桁程小さな値をとるのが一般的であるので、相互作用エネルギーを高い精度で理論的に計算することは非常に困難となっている。さらに、固体の弾性定数や気体の状態方程式におけるビリアル係数等の物性値に対しては、三体の非加性効果が重要な役割を果たすようになる。ところが、その効果は二体の加性効果よりもさらに小さな値となるために、三体効果の精密な計算も大変困難な課題とされている。近年における電子計算機の飛躍的な発展により、分子軌道法に基づいた、かなりの高精度の分子間相互作用エネルギーの計算結果を得られるようになったとはいえ、分子内電子相関を考慮する方法や多体系への応用など、未だに数多くの課題が残されているのが、分子間相互作用エネルギー計算の現状である。

以上の状況により、本論文では、非経験的分子軌道法を用いて精密に相互作用エネルギーを算出する方法論を導出し、従来の交換摂動法 (Symmetry-adapted perturbation theory) による、分子間相互作用エネルギー計算の適用範囲を拡張することを目的としている。まず交換摂動法による定式化に対して、分子内電子相関を取り込むために二重交換摂動法を応用し、高次の項に対して分子内電子相関を考慮する方法を示した。そしてその表式のプログラム化の後、He と H<sub>2</sub> 各二量体の相互作用エネルギーを計算し、角度依存性のある H<sub>2</sub> 二量体の結果に対しては、シミュレーション用の解析的な関数系への当てはめを試みた。さらに二分子間における交換摂動法を三分子間にも扱えるように拡張し、簡潔かつ実地的な表式を導出した。そして H<sub>2</sub>O, HF, CH<sub>4</sub> の各三量体に対して計算を実行し、三体効果の非加性を議論した。

本論文は全 7 章より構成されている。

第 1 章では、まず本研究の意義と目的を述べ、従来の分子間相互作用エネルギーに対する古典的描像と量子論的描像の対応を概説し、分子軌道法を用いた相互作用エネルギーの理論的な評価法である、摂動法と超分子法の二通りの方法を解説した。摂動法では超分子法に比べて桁落誤差は最小で抑えられ、基底関数重ね合わせ誤差の問題も回避することができ、さらには各エネルギー項に対する物理的な意味付けが容易に得られる等の利点がある。また He, H<sub>2</sub> 二量体の従来の計算結果、及び三

体の非加性効果に対する従来の研究についてもまとめ、併せて本論分の構成も示した。

第 2 章では、本研究の基礎となる交換摂動法の定式化に対して、簡単な演算子形式による一般形の導出過程を概説した。物理化学的に最も興味を持たれる van der Waals 相互作用領域を扱うには、分子間における電子交換を考慮しなければならない、それを可能にした摂動理論が交換摂動法である。交換摂動法は、Löwdin により固有値問題を解く道具として定式化された分割法に起源を發し、その方法が摂動展開と関係していることに着目した、Murrell-Shaw, Musher-Amos らが、各々独立に定式化したものである。そして一次エネルギー項を静電項と一次交換項に、二次エネルギー項を分散項、誘起項、交換分散項、および交換誘起項に、それぞれ分割した表式を示した。

第 3 章では、2 章で述べた交換摂動法の各エネルギー項に対して、Hartree-Fock (HF) 近似での展開、およびプログラム作成時の詳細について概説した。

交換摂動法の各相互作用エネルギーを実際に計算するには、無摂動項に対する 0 次の波動関数が必要となる。しかしながら正確な波動関数を得ることは非常に困難であるので、通常は何らかの近似を加えなければならない。そこで一般的に用いられるのが HF 近似であり、平均的なポテンシャル場の中を、それぞれの電子が独立して運動するとしたときの変分解を用い、反対称性の原理を満たすために、波動関数は分子軌道の Slater 行列式で表される。各相互作用エネルギー項を分子軌道で展開した表式で示すために、相互作用演算子に対して Longuet-Higgins 表示による局所電荷密度演算子を用いた。また、二次交換項の重要性についても言及した。

数値計算に際しては、非経験的分子軌道法プログラムパッケージ GAUSSIAN を用いて、各種原子積分、分子軌道係数、及び軌道エネルギーを計算し、自作の交換摂動プログラムと接続した。プログラム作成時及び接続時の注意点や、最も計算時間のかかる二電子積分に対する原子積分から分子積分への、N<sup>5</sup> アルゴリズムによる変換も詳述した。

第 4 章では、まず HF 近似を越えて相互作用エネルギー項を評価するために、分子内電子相関を考慮することのできる方法として、二重交換摂動法を概説した。そして He と H<sub>2</sub> 二量体に対する計算結果、各エネルギー項における分子内電子相関の影響についての考察を詳述した。

二重交換摂動法を用いると、相互作用エネルギーを分子間ポテンシャルだけではなく、分子内電子相関ポテンシャルも摂動として展開することができるので、分子間の電子交換だけではなく、各分子内の電子相関をも考慮することができる。そこで分子内電子相関を含めた、二電子系相互作用に対する二次交換項までの各エネルギー項を、分子軌道を用いて展開した。

計算に際しては He 原子に [4s3p2d1f] Gauss 型基底関数を、H 原子に [4s2p1d]

Gauss 型基底関数を用いた。また相互作用エネルギーにおける各単量体分子の計算には、電子交換の寄与を充分に取り入れるために、もう片方の分子に Ghost 軌道を置いて計算した。 $\text{H}_2$ 二量体の配向は、P 型、L 型、T 型、X 型の四通りの配向を考え、分子間距離  $R$  を各分子の重心間の距離で定義し、 $5.0 \sim 8.0 a.u.$  で変化させた。その結果、分子内電子相関の影響は、この様な弱い相互作用系では大変重要であり、それぞれのエネルギー成分の絶対値を大きくするという事実を明らかにした。He 二量体については、分子内電子相関の HF に対する割合が、一次静電項、一次交換項、二次分極項でそれぞれ 8.7%、6.8%、26% であるのに対して、二次交換項では 41% にも及んだ。また全相互作用エネルギーは、実験値の約 93% を再現することができた。 $\text{H}_2$ 二量体についても同様な結果が得られ、分子内電子相関の影響が大変重要であることを見いだした。

第 5 章では、4 章で示した  $\text{H}_2$ 二量体の相互作用エネルギーを、分子シミュレーション用の解析的なポテンシャル関数であらわすための方法、及びその結果について論じた。 $\text{H}_2$ 二量体は He 二量体と異なり角度依存性を有する。そこで球面展開を用いた角度部分と動径部分との積で表すことによって、等方性の寄与と異方性の寄与を得ることができた。そして等方性の成分を解析することにより、ポテンシャル極小付近で実験値の約 85% を再現した。

第 6 章では、HF 近似の多電子系に対する二体交換摂動法の表式を、三体まで拡張した導出過程を明確に示し、 $\text{H}_2\text{O}$ 、HF、 $\text{CH}_4$  各三量体に対する計算結果、及び三体の非加性効果についての考察を概説した。

交換摂動法の理論では二体のみの適用例が多く、三体に対しては一次項までしか展開されていなかった。そこで二次項に対する三体の表式を展開することを試みた。その際、相互作用演算子を Longuet-Higgins 表示による局所密度電荷演算子を用いて表し、交換項においては分子間の重なり積分の 3 乗項までを考慮した。

計算には  $[4s2p1d/2s1p]$  Gauss 型基底関数を用い、三角形配向の  $\text{H}_2\text{O}$ 、HF、 $\text{CH}_4$  三量体における角度依存性を計算した。 $\text{H}_2\text{O}$  三量体に関しては、全相互作用エネルギーの角度依存性は、ほぼ二体の静電エネルギーによることが分かった。二次交換分散項の三体エネルギーは、二次交換誘起項よりも小さい値を示したが、二次交換誘起項の方が角度依存性が大きいことが示された。一次項と分散項における三体と二体の相対的なエネルギー比は非常に小さくなったが、誘起項においては約 30% を占めた。全三体成分の寄与は、水素結合配向で全相互作用エネルギーの約 5% の引力の寄与を示した。HF 三量体においては、 $30^\circ$  で極小値が生じ、三体効果は約 5% の引力の寄与を示した。 $\text{CH}_4$  三量体に対しては、三体効果をほぼ無視することができ、二体効果だけで近似できることが示された。

第 7 章では、前章までの研究成果を総括し、今後の展望について述べている。