

## 2P04

### Laplace-AO MP2 法によるポテンシャル曲面の計算：計算精度の評価

(分子研) ○河東田道夫、永瀬茂

katouda@ims.ac.jp

【序】Laplace-AO MP2 法は巨大分子系の電子相関エネルギーを低コストで計算することが可能な方法として知られている。しかしながら、Laplace-AO MP2 法の化学反応や分子間相互作用への応用例は非常に少なく、さらに、これらの応用研究を行う際に重要となるポテンシャル曲面計算への応用例は皆無であり、Laplace-AO MP2 法の計算精度の妥当性は十分に評価されていない。本研究ではLaplace-AO MP2 法をポテンシャル曲面の計算に応用し、その計算精度を評価する。

【結果と考察】Laplace-AO MP2 法の計算精度評価の第一段階として結合解離ポテンシャルの計算に適用した。結合解離過程としてMP2 法で記述可能である1重項ケテン $\text{CH}_2\text{CO}$ のC-C結合解離過程を選択した。なお、この結合解離過程をlocal MP2 法で計算すると結合解離ポテンシャル曲線が不連続になることが以前に報告されている。Laplace-AO MP2 電子相関エネルギー計算の計算精度に関わる要素としてエネルギーの数値積分法とその求積点数、そしてSchwarz不等式を用いた二電子積分カットオフの閾値がある。そこで、結合解離ポテンシャルの記述に対する求積点数と積分カットオフ閾値の依存性を調べた。MP2 電子相関エネルギーの数値積分法にはGauss-Legendre法を用いた。基底関数にはcc-pVDZを用いた。構造最適化はcc-pVDZを用いて通常のMP2 法で行った。まず、積分カットオフ閾値を $10^{-12}$ に設定して、求積点数を4、6、8点と変えて計算を行い、ポテンシャル曲線の求積点数依存性を調べた。図1(a)に解離ポテンシャル曲線の求積点数依存性を示す。ポテンシャル曲線の形状は通常のMP2 法とほぼ同じで、求積点数には大きく依存しない。求積点数が4点の場合はMP2 法とLaplace-AO MP2 法の平均二乗誤差は $4.3 \times 10^{-4}$  hartreeであるが、6点の場合は $5.8 \times 10^{-6}$  hartree、8点の場合は $2.2 \times 10^{-7}$  hartreeと求積点数の増加に従いポテンシャル曲線の記述が改良される。次に、求積点数を8点に設定して、二電子積分のカットオフ閾値を $10^{-7}$ 、 $10^{-8}$ 、 $10^{-9}$ 、 $10^{-10}$ 、 $10^{-12}$ と変えて計算を行い、ポテンシャル曲線の積分カットオフ閾値依存性を調べた。図1(b)に解離ポテンシャル曲線の積分カットオフ閾値依存性を示す。閾値が $10^{-7}$ から $10^{-9}$ ではポテンシャル曲線の底近傍の記述が極めて悪く、形状もMP2 法の計算と大きく異なる。閾値の値を $10^{-10}$ とするとポテンシャル曲線の形状もMP2 法のものと同様となり、平均二乗誤差も $5.2 \times 10^{-5}$  hartreeとポテンシャル曲線の記述も大きく改良される。以上の結果より、Laplace-AO MP2 計算はlocal MP2 法と異なり、求積点数と閾値を適切に設定することによりポテンシャル曲面を精密に計算できることが示唆された。

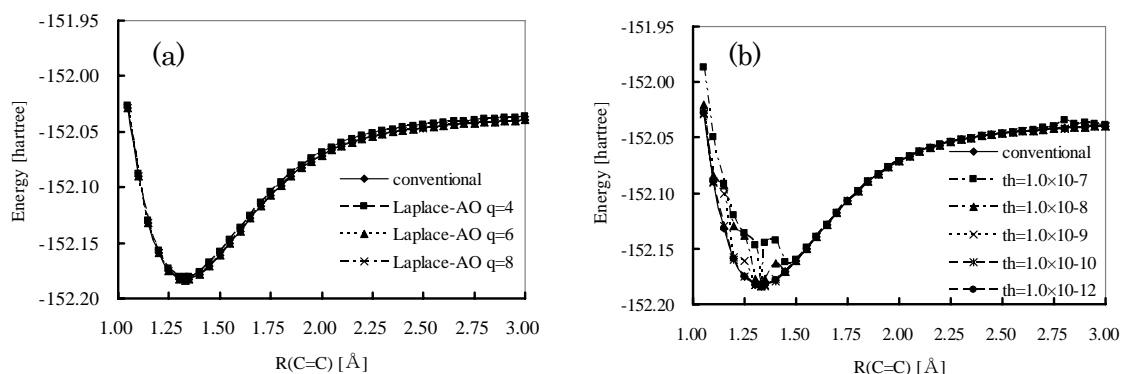


図 1. 1 重項ケテンの C-C 結合解離ポテンシャル曲線 (a)求積点数依存性 (b)積分カットオフ閾値依存性