

## 2E20

# 長距離補正密度汎関数法に基づく分子間相互作用の高精度計算法の開発と応用

(東大院工) 佐藤健、徳良誠健、常田貴夫、中嶋隆人、平尾公彦

水素結合や Van der Waals (vdW) 結合は、生体分子など大規模分子の高次構造の決定において主要な役割を果たしている。したがって、大規模分子の機能特性を理論により求めるには、これらの比較的弱い相互作用を取り込んだ効率的な計算方法が必要である。過去の理論研究において、vdW 結合などの弱い結合を記述するためには、高次の摂動法や coupled cluster 法などの高精度 ab initio 分子軌道(MO)法による計算がもっぱら使われてきた。しかし、これらの方法は非常に高負荷であるため、大規模分子系への適用は現実的でない。密度汎関数法(DFT)は、少ない計算負荷で大規模分子の様々な物性を正確に算出することができるため、ab initio MO 法に代わる有望な理論である。しかし、現在普及している交換相関汎関数は、弱い結合系には適用困難であることが知られている。本研究室では、長距離補正(LC)法【1】と Andersson, Langreth, Lundqvist(ALL)の vdW 汎関数【2】を組み合わせることにより、vdW 系に適用可能な計算方法を開発し(LC+ALL 法)、多くの分子に適用してきた。【3-5】LC 法では、電子間相互作用  $1/r_{12}$  を誤差関数を用いて短距離成分と長距離成分とに分割し、短距離成分には一般化勾配型近似(GGA)交換汎関数を、長距離成分には Hartree-Fock 交換積分をそれぞれ用いる(式(1)~(3))。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\alpha r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\alpha r_{12})}{r_{12}}, \quad (1)$$

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \cdot \frac{4}{3} K_{\sigma} \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[ \sqrt{\pi} \text{erf}\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right) + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3 \exp(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3) \right] \right\} d^3 \mathbf{R}, \quad (2)$$

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \cdot \frac{*}{i\sigma}(r_1) \frac{*}{j\sigma}(r_2) \frac{\text{erf}(\alpha r_{12})}{r_{12}} \cdot \frac{*}{j\sigma}(r_1) \frac{*}{i\sigma}(r_2) d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (3)$$

ALL 汎関数は次式(4)で表され、離れた電子ガス領域間、離れた原子間という二つの極限における vdW 相互作用を正確に再現する。

$$E_{vdw}^{ALL} = -\frac{6}{(4\pi)^{3/2}} \int_{V_1} \int_{V_2} d^3 r_1 d^3 r_2 \frac{\rho^{1/2}(\mathbf{r}_1) \cdot \rho^{1/2}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \frac{1}{r_{12}}. \quad (4)$$

表. 結合エネルギーの CCSD(T)値からの平均絶対相対誤差(%)

この汎関数には、電荷分布間に重なりが生じると発散してしまうという問題があったが、数値積分の表式を見直し、電子間距離  $r_{12}$  が小さい場合の寄与を巧みに cut off する方法を導入し、分子系に適用可能な理論とした。

LC+ALL 法の適用性を詳細に検討するため、多くのベンチマーク計算を行ってきた。次

表に、分散力が支配的な系、永久双極子間の相互作用によって結合する系、水素結合系などからなる分子錯体の結合エネルギーの計算結果を示す。高精度なCCSD(T)法による計算結果

表. 結合エネルギーのCCSD(T)値からの平均絶対相対誤差(%)

	LC+vdW <sup>2</sup>	B3LYP <sup>3</sup>	B97-1 <sup>3</sup>	MP2 <sup>3</sup>
分散力系 (15分子)	9.8	120.0	62.5	46.2
双極子-双極子系 (6分子)	8.3	59.3	19.8	8.6
双極子-誘起双極子系 (6分子)	7.8	36.9	10.7	8.4
水素結合系 (5分子)	7.2	9.1	2.0	2.4
全体 (32分子)	8.3	56.3	23.8	16.4

<sup>2</sup>本研究. Aug-cc-pVTZ基底. 計算の詳細、個々の分子については参考文献5参照。<sup>3</sup>参考文献6の表から引用。基底関数極限の予測値。

との比較から、LC+ALL 法はすべての相互作用をバランスよく高精度に再現していることがわかる。一方、他の汎関数法 B3LYP、B97-1 および MP2 法は、分子間相互作用における分散力の重要性が増すにつれて記述が悪くなっている。

上記のテスト計算から、LC+ALL 法は、様々な物理的起源を持つ分子間相互作用に対して有用であることが確かめられた。なかでも、ベンゼン二量体などの stacking 相互作用を非常に精度よく算出することがわかった。【4】 従って、類似した電子構造を持ち、高精度な *ab initio* 計算を行うのが困難な大きな系に対して有効なツールとなる。これを生かし、分子式  $C_{6n}^2H_{6n}$  であらわされる多環芳香族炭化水素(Polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH)の2層および3層モデルの剥離エネルギー(層間結合エネルギー)を系統的に計算した。結果を下図に示す。この図からわかるように、剥離エネルギーはPAH中の炭素数にほぼ比例し、炭素原子あたりの剥離エネルギーは  $n=5$  において既によく収束している。これらの計算結果を注意深く  $n \rightarrow \infty$  に外層し、さらに多層効果を見積もることにより、bulkの graphite における剥離エネルギーを約 40meV/atom と見積もった。これは最近の二つの実験結果<sup>7, 8</sup> 35(±10)meV/atom および 52(±5)meV/atom とよい一致を示している。この計算は、有限系のクラスター計算から bulkの物性を予測し得ることを示している。当日は、LC+ALL 法の理論とベンチマーク計算、および graphite への応用について詳細に発表する。

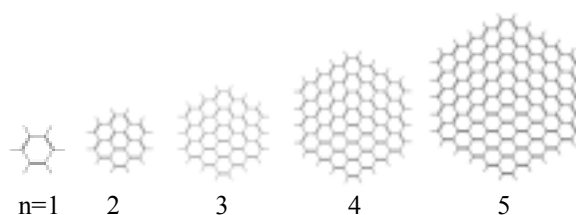
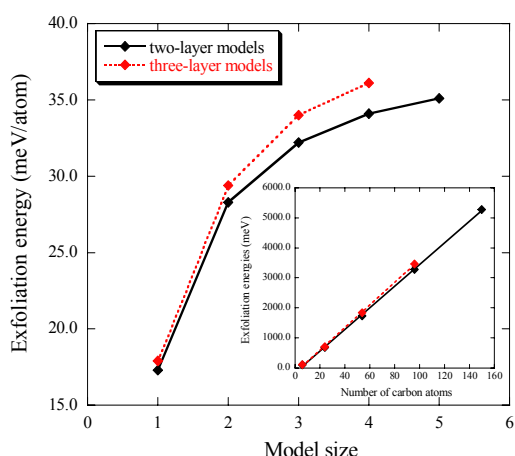


図. PAH 二量体および三量体の炭素原子あたりの剥離エネルギー。挿入図は PAH あたりの剥離エネルギーを表す。計算の詳細は当日発表する。

- 【1】 H. Iikura et al., J. Chem. Phys. 115, 3540 (2001). 【2】 Y. Andersson et al., Phys. Rev. Lett. 76, 102 (1996). 【3】 T. Sato et al., Mol. Phys. 103, 1151 (2005). 【4】 T. Sato et al., J. Chem. Phys. 123, 104307 (2005). 【5】 T. Sato et al., J. Chem. Phys. 126, 234114 (2007). 【6】 E. R. Johnson and A. D. Becke, J. Chem. Phys. 124, 174104 (2006) 【7】 L. X. Benedict et al., Chem. Phys. Lett. 286, 490 (1998). 【8】 R. Zacharia et al., Phys. Rev. B 69, 155406 (2004)