

3P092

局所応答分散力(LRD)法の数値検証：開殻分子系を中心として

(早大先進理工¹, 早大理工研²) ○五十幡 康弘¹, 中井 浩巳^{1,2}

【緒言】

密度汎関数理論(DFT)は分子の電子状態計算に広く用いられているが、多くの汎関数は分散力の取り扱いに問題があることが知られている。様々な分散力補正法が提案されてきたが、当研究室で開発された局所応答分散力(LRD)法^[1]は、少ない追加コストで電子状態を考慮した非経験的分散力補正が可能である。しかし、LRD法に対する詳細な数値検証は行われていない。例えば、LRD法は電子スピンの分極を考慮していないため、ラジカルやカルベンを含む van der Waals 錯体や、有機磁性体等に適用した場合の精度は不明である。本研究では、スピン分極をもつ分子間相互作用系に対してLRD法を適用し、その妥当性を検証する。

【理論】

LRD法における分散力エネルギーは、重なりのない分子A、Bの波動関数に対する二次の摂動論から導出される。波動関数の代わりに密度応答関数 χ を用いると、分散力エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{\text{disp}}^{\text{AB}} = -\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_2' \times \int_0^\infty du \frac{\chi^{\text{A}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1', iu) \chi^{\text{B}}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2', iu)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| |\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2'|} \quad (1)$$

式(1)のCoulomb演算子を原子中心ごとに多極子展開する。

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_a^{\text{A}} \sum_b^{\text{B}} \frac{w_a(\mathbf{r}_1) w_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_a^{\text{A}} \sum_b^{\text{B}} \frac{w_a(\mathbf{r}_1) w_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{R}_{ab} - \mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}|} \quad (2)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{R}_{ab} - \mathbf{r}_{a1} - \mathbf{r}_{b2}|} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} R_{ab}^{-l_1-l_2-1} \sum_{m_1 m_2} S_{m_1 m_2}^{ab(l_1 l_2)} \times R_{m_1}^{(l_1)}(\mathbf{r}_{a1}) R_{m_2}^{(l_2)}(\mathbf{r}_{b2}) \quad (3)$$

ここで、 w はDFTの交換相関項の数値計算で用いられる空間分割関数である。式(3)における S は球面調和関数を含む角度成分項であり、 $R_m^{(l)}$ は体球調和関数である。さらに、密度応答関数に対して局所応答近似^[2]を導入することで低コストな分散力計算が可能となる。

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \nabla \cdot \nabla' \left[\frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}) + \omega^2} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right] \quad (4)$$

LRD法による分散力エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{\text{disp}} = -\sum_{a>b} \sum_{n \geq 6} C_n^{ab}[\rho] R_{ab}^{-n} \cdot f_{\text{damp}}^{(n)}(R_{ab}, [\rho]) \quad (5)$$

ここで f_{damp} はダンピング関数で、短距離でのエネルギーの発散を回避し、分子内の分散力計算を可能とする。本研究では $n=6, 8, 10$ で展開を打ち切った。LRDエネルギーは電子密度の汎関数として与えられるため、分散力ポテンシャルをFock行列に取り込んで自己無撞着的に解くことが可能である^[3]。これにより、解析的勾配や励起状態計算への展開が可能となる。

【計算条件】

高精度な分子間ポテンシャルが報告されている 8 種類の開殻分子間相互作用系^[4-7]について、LRD 法を用いて相互作用エネルギーを計算した。構造は文献に記載されている最安定構造を用いた。計算はすべてスピン非制限法で行い、基底関数は aug-cc-pVTZ を用いた。基底関数重なり誤差は counterpoise 法により補正した。LRD エネルギーは、LC-BOP 汎関数による DFT 計算で得られた電子密度から post-HF 的に求めた。CCSD(T)法による相互作用エネルギーを基準値とし、比較として経験的な分散力補正を加えた汎関数 B97-D^[8], hybrid-meta-GGA 汎関数 M06-2X^[9], 分子間相互作用の解析によく用いられる MP2 法に基づく計算を行った。

【結果と考察】

それぞれの系の相互作用エネルギーおよび基準値からの誤差、平均誤差(MD), 平均絶対誤差(MAD)を Table 1 にまとめた。LC-BOP 汎関数は相互作用エネルギーを過小評価するだけでなく、系によっては相互作用を斥力的と評価するが、LRD 法の適用により大幅に精度が向上する。その他の汎関数でもある程度の分散力を見積もることができるが、B97-D は五重項の記述が悪く、M06-2X は特に弱い相互作用において相互作用エネルギーを過大評価する傾向がある。このように、LRD 法は開殻系においても良いパフォーマンスを示すことがわかったが、スピン分極の効果を考慮することによって更なる精度の向上が期待される。当日は様々な開殻系への応用、スピン分極を考慮した理論への拡張等について述べる予定である。

Table 1. Interaction energy of open-shell intermolecular complexes (in cm⁻¹).

	Mult.	LC-BOP	LC-BOP +LRD	B97-D	M06-2X	MP2	CCSD(T)
OH...CO	2	-614.2 (70.9)	-693.1 (-8.1)	-645.0 (40.1)	-630.9 (54.2)	-757.6 (-72.5)	-685.1
NH...NH	5	-620.5 (0.2)	-694.4 (-73.7)	-457.6 (163.0)	-623.6 (-2.9)	-637.2 (-16.6)	-620.6
OH...N ₂	2	-351.1 (95.6)	-434.5 (12.2)	-357.9 (88.8)	-375.1 (71.5)	-473.3 (-26.6)	-446.7
NO...H ₂ O	2	-291.0 (143.3)	-382.5 (51.8)	-501.7 (-67.4)	-413.5 (20.8)	-240.1 (194.2)	-434.3
SH...N ₂	2	-79.6 (149.6)	-192.3 (36.9)	-182.7 (46.5)	-110.2 (119.0)	-272.1 (-42.9)	-229.2
O ₂ ...O ₂	5	28.7 (144.8)	-140.6 (-24.5)	-12.1 (104.0)	-157.5 (-41.4)	-150.6 (-34.5)	-116.1
CN...Ne	2	7.5 (42.5)	-41.7 (-6.7)	-52.3 (-17.4)	-58.0 (-23.1)	-30.3 (4.6)	-35.0
NH...He	3	11.1 (21.1)	-16.8 (-6.8)	-4.9 (5.1)	-38.1 (-28.1)	-3.9 (6.1)	-10.0
MD		(83.5)	(-2.4)	(45.3)	(21.2)	(1.5)	
MAD		(83.5)	(27.6)	(66.5)	(45.1)	(49.8)	

[1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009)

[2] J. F. Dobson and B. P. Dinte, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1780 (1996).

[3] T. Sato and H. Nakai, to be submitted.

[4] M. Bartolomei, E. Carmona-Novillo, M. I. Hernández, J. Campos-Martínez, and R. Hernandez-Lamondea, *J. Chem. Phys.*, **128**, 214304 (2008).

[5] P. S. Żuchowski, R. Podeszwa, R. Moszynski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **129**, 084101 (2008).

[6] H. Cybulski, P. S. Żuchowski, B. Fernández, and J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **130**, 104303 (2009).

[7] S. Du and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.*, **131**, 064307 (2009).

[8] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006).

[9] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 215 (2008).