

3P120

局所応答分散力(LRD)法に基づく分極型力場の開発
(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴)

○若山 和史¹, 五十幡 康弘¹, 中井 浩巳^{1,4}

Development of polarizable force field based on local response dispersion (LRD) method

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², CREST, JST Agency³, ESICB, Kyoto Univ.⁴)

○Kazufumi Wakayama¹, Yasuhiro Ikabata¹, Hiromi Nakai^{1,4}

【緒言】

古典分子力場計算・分子動力学シミュレーションでは、通常、分子間相互作用を Lennard-Jones (LJ)型ポテンシャルと Coulomb 相互作用の和などで表す非分極型のポテンシャルが用いられる。分極エネルギーの第一近似として、原子間の電荷-誘起双極子相互作用の和として表すことができる。当研究室で開発した局所応答分散力(LRD)法^{1,2}は、密度汎関数理論における分散力の記述を補正する手法であるが、導出過程で系の電子状態に依存した原子分極率が得られる。本発表では、LRD 法で決定した原子分極率を用いて分極型の分子間ポテンシャルの開発を目指した。

【理論】

LRD 法において、分散力補正エネルギーを計算する過程で有効原子分極率 α_{eff}^a が得られる。

$$\alpha_{\text{eff}}^a = \int d\mathbf{r} w_a(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}) + \delta^2} \quad (1)$$

ここで、 w_a は空間分割関数、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度である。空間積分を数値的に安定させるため、極小周波数 $\delta (= 0.01 \text{ a.u.})$ を用いる。 $\omega_0(\mathbf{r})$ は連続誘電体の分散関係の長波長極限であり、式(2)のように表される。³

$$\omega_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} k_F^2 (1 + \lambda s^2)^2 \quad (2)$$

$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$, $s = |\nabla \rho| / (2k_F \rho)$ であり、 λ は希ガスに対する分散力係数の実験値を再現するよう決定された経験的パラメータである。式(1)の有効原子分極率 α_{eff}^a を用いると、電荷-誘起双極子相互作用 E_{pol} は次式で表される。⁴

$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b}^N \alpha_{\text{eff}}^a F_{ab}^2 \quad (3)$$

N は系の原子数である。 F_{ab} は原子 a に対して原子 b から生じる静電場の大きさであり、次式⁴で表される。

$$F_{ab} = \frac{q_b}{4\pi \epsilon_0 r_{ab}^2} \quad (4)$$

q_b は原子 b の電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r_{ab} は原子 ab 間の距離である。

(3)式で与えられる電荷-誘起双極子相互作用にもとづく分極エネルギー E_{pol} は、任意の分子間ポテンシャルとの組み合わせが可能である。本研究では、Universal Force Field (UFF)⁵に E_{pol} を組み合わせることとした。

【結果と考察】

2つのテストセット⁶ (アニオン-中性分子系の AHB21, カチオン-中性分子系の CHB6) に対し、UFF によるエネルギー最小化計算から得られた構造で相互作用エネルギーを計算した。ただし、AHB21 セットにて共有結合性を有する $[F\cdots H\cdots F]$, $[Cl\cdots H\cdots Cl]$, $[HO\cdots H\cdots OH]$ は計算対象から除外した。分極エネルギーの式(3)には、LC-BOP 汎関数と 6-311G(d,p)基底関数による DFT 計算から算出した Mulliken 電荷および LRD 法による原子分極率を用いた。

古典力場計算に分極項を加えた相互作用エネルギーを参照値と比較した結果を Figure 1 に示す。UFF ではどの系も相互作用を過小評価する。UFF に分極エネルギーを加えることで相互作用エネルギーが参照値に近づく。参照値からの UFF の平均誤差、平均絶対誤差はともに 10.82 kcal/mol であるのに対し、UFF に分極エネルギーを加えた場合は平均誤差が 4.54 kcal/mol, 平均絶対誤差が 7.22 kcal/mol と改善された。

また、分極エネルギーを計算する際に用いた電荷、原子分極率のうち、三原子系までの数値を Table 1 に示す。同じ電荷をもつ系で比較すると、周期表で下に位置する元素ほど原子分極率は大きい。また、アニオン状態での分極率は分子中での値に比べて 2 倍程度大きくなった。

【参考文献】

- [1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 224104 (2009).
- [2] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **133**, 194101 (2010).
- [3] O. A. Vydrov and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **130**, 104105 (2009).
- [4] A. J. Stone, *THE THEORY OF INTERMOLECULAR FORCES*, Oxford Univ. Press (1996).
- [5] C. J. Casewit, K. S. Colwell, and A. K. Rappé, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
- [6] K. U. Lao, R. Schäffer, G. Jansen, and J. M. Herbert, *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2473 (2015).

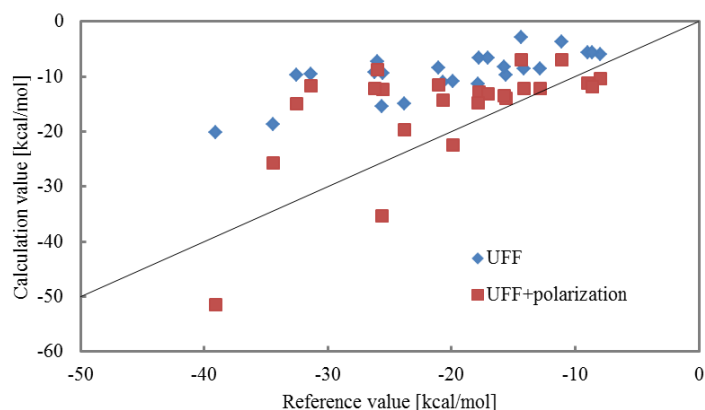


Figure 1. Comparison of interaction energies obtained by the UFF (+ polarization) with reference CCSD(T)/CBS values.

Table 1. Mulliken atomic charges and LRD polarizabilities.

Atom	Charge [a.u.]	Polarizability [a.u.]	
Li ⁺	1.0000	0.209	
Na ⁺	1.0000	1.056	
K ⁺	1.0000	5.400	
F ⁻	-1.0000	5.406	
Cl ⁻	-1.0000	24.534	
OH ⁻	O	-1.0539	5.989
	H	0.0539	3.978
SH ⁻	S	-0.9351	30.858
	H	-0.0649	6.514
N ₃ ⁻	N (central)	0.1635	5.663
	N (terminal)	-0.5817	8.750
H ₂ O	O	-0.4828	3.243
	H	0.2414	2.324
HF	F	-0.3016	2.849
	H	0.3016	1.870
H ₂ S	S	-0.1308	16.111
	H	0.0654	3.751
HCl	Cl	-0.1552	13.351
	H	0.1552	3.182