

【序】Van der Waals (vdW) 相互作用は、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、vdW 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、現在まで多くの研究がなされてきた。しかし、これまで開発されてきた交換相関汎関数は、vdW 結合で主要な役割を果たす長距離交換相互作用および分散力のいずれも含まないため、弱い結合系には適用困難であることが現在分かっている。DFT 計算に経験的な分散力補正を加える試みは現在まで活発に行われ、分散力自体の再現には成功を収めている。しかし、これを使った DFT 計算においては、長距離交換相互作用の欠如が改善されていないため、取り扱う分子や用いる汎関数によって結果が大きく変動するなどの問題が報告されてきた。本研究では、長距離補正 (LC) 法と Andersson-Langreth-Lundqvist (ALL) を多様な原子を含む一般的な弱い結合系に適用する方法を開発し、vdW 二量体や三量体、および水素結合系に適用してその有効性を議論する。

【理論】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)、各式の詳細は当日説明する)。

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

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

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \Psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \Psi_{j\sigma}(\mathbf{r}_1) \Psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

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両方の極限における vdW 相互作用を正確に再現し、経験的なパラメータを一切含まないという特徴を持つ。

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

しかし、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り、現在まで分子系への応用は、等核の希ガス二量体 (He_2 , Ne_2 , Ar_2) に限られてきた。本研究では、ALL 汎関数を評価する際の数値積分の表式を見直し、発散する電子間距離 r_{12} が小さい場合の寄与を cut off するための damping function γ_{AB} に各原子の vdW 距離を導入することによって、異なる種類の原子間の vdW 相互作用に対しても適用可能な理論に一般化した。

$$E_{vdw}^{ALL} = \sum_{A \in V_1} \sum_{B \in V_2} E_{AB} \quad (5)$$

$$E_{AB} = -\frac{6}{(4\pi)^{3/2}} \sum_{\mathbf{r}_1 \in A} \sum_{\mathbf{r}_2 \in B} w(\mathbf{r}_1)w(\mathbf{r}_2) \frac{\rho^{1/2}(\mathbf{r}_1)\rho^{1/2}(\mathbf{r}_2)}{\rho^{1/2}(\mathbf{r}_1) + \rho^{1/2}(\mathbf{r}_2)} \frac{1}{r_{12}} f_{damp}(r_{12}) \quad (6)$$

$$f_{damp} = \exp[-(\frac{\alpha_{AB}}{r_{12}})^6], \quad (\alpha_{AB} = C_1 R_m + C_2) \quad (7)$$

ここで A,B は原子核のラベル、 w は数値グリッドの重み関数を表す。

【計算】本方法を用いて、様々な vdW 錯体の計算を行い、相互作用ポテンシャルエネルギー曲面(PES)を描いて、実験あるいは高精度 *ab initio* 計算によって得られた正確な PES と比較を行った。交換相関汎関数には Becke88 交換+One-parameter Progressive 相関 (BOP) を用いた。その結果、全ての系に対して、LC-BOP+ALL は非常に正確な PES を再現することがわかった。ここでは、CIF 分子と He 原子からなる相互作用系についての結果を記す。その他の計算結果については当日のポスター発表で詳細に解説する。

左図は、LC-BOP+ALL 法による CIF-He 錯体のポテンシャルエネルギー曲面の等高線図である。基底関数は、aug-cc-pVQZ を用いた。等高線は 0cm^{-1} から -70cm^{-1} まで 10cm^{-1} 毎に取った。図からわかるように、この分子は 3 つの極小構造を持つ。極小点の位置およびポテンシャルの深さは、大規模基底を用いた CCSD(T)によって得られたものと非常に良く一致した。

左表に、これらの極小構造、ポテンシャル曲面における遷移構造の位置、およびエネルギーを示す。比較のため、過去の *ab initio* 計算による値も併せて掲げた。エネルギーは cm^{-1} 、距離は \AA の単位を用いている。表から分かるように LC-BOP+ALL による計算値は、global minimum、local minimum、isomerization barrier のいずれも非常に精度よく再現している。この分子の PES を全ての領域にわたって DFT 計算で正確に再現したのはこれが初めてである。

本研究では、さらに弱い結合系一般に対して適用可能な理論を構築するため、LC-BOP+ALL 法の水素結合系への適用性も検討した。現在、水二量体の最適化構造などで非常に精度のよい結果を得ている。当日はこれら水素結合分子系への適用可能性についても詳細に発表

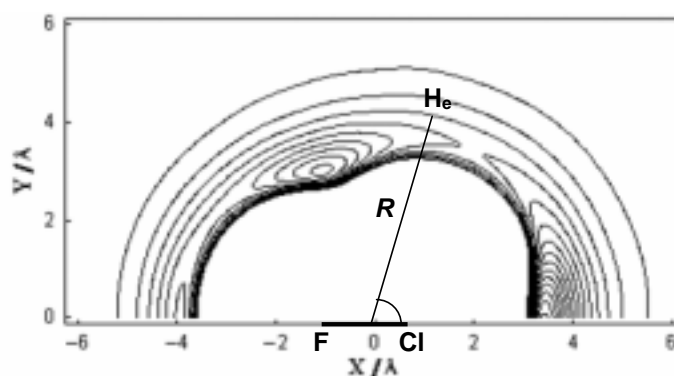


図. LC-BOP+ALL 計算による CIF-He の等高線図。

	LC-BOP+ALL ^a	CCSD(T) ^b	MP4 ^c	MP4 scaled ^c
Collinear He-Cl-F structure				
De	-76.43	-63.53	-58.08	-63.89
Re	3.41	3.54	3.57	3.57
Near T-shaped He-CIF structure				
De	-46.53	-41.09	-35.17	-38.69
Re	3.19	3.23	3.30	3.30
θe	110	109.9	110	110
Antilinear He-F-Cl structure				
De	-30.04	-33.80	-32.31	-35.54
Re	3.91	3.93	3.95	3.95
Isomerization barriers				
E*	-19.57	-17.88	-15.23	-16.75
R*	3.97	3.96	4.02	4.02
*	60	62.9	62.5	62.5
E*	-25.92	-26.83	-23.65	-26.01
R*	3.85	3.81	3.84	3.84
θ^*	150	143.5	141	141

a This work

b Prosmiiti *et al* J.Chem.Phys. **119**, 4216 (2003)

c Higgins *et al* J.Chem.Phys. **109**, 3048 (1998)

表. CIF-He の極小構造の各方法による計算値。

し、弱い結合を持つ系に適用可能な DFT 理論の方向性を議論する。