

密度汎関数法による分子間力の高速・高精度計算に向けて

(東大院工) ○佐藤健、常田貴男、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、これまで開発されてきた交換相関汎関数は、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) 法と Andersson-Langreth-Lundqvist (ALL) vdW 汎関数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-DFT+ALL 法)、多くの分子に適用してきた。今回の発表では、最近特に注目されている π - π 相互作用に適用した結果を中心に発表する。

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))。

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

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

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

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する。

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

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。

図1に、LC-DFT+ALL 法によって算出したベンゼン二量体の PES の一部を示す。

図に示した範囲には、等価な二つの極小構造 (Parallel displaced configuration)と、それらを結ぶ path 上のひとつの遷移構造 (Parallel configuration)が含まれる。これらの停留点の周りには PES が非常に平坦な領域が存在し、安定な領域が長距離まで広がるなど、vdW 系の PES に特有の性質が見られた。また水平

方向に著しい異方性が見られた。PES のいくつかの切り口における、垂直距離(R1)および水平距離(R2)への依存性を図2および図3に示す。過去の研究で得られた MP2 および CCSD(T)による曲線も併せて示した。図からわかるように、LC-DFT+ALL 法は、相互作用エネルギーを若干過大評価しているものの、R1 依存性、R2 依存性ともに、非常に正確な CCSD(T)による曲線の傾向を大変良く再現している。当日は、ベンゼン二量体の

他にもナフタレン二量体、核酸塩基 stacking 構造など、様々な系に適用した結果とともに、LC-DFT+ALL 法の優位な点と問題点について報告し、分子間力の高速・高精度計算に向けての一考察を示す。

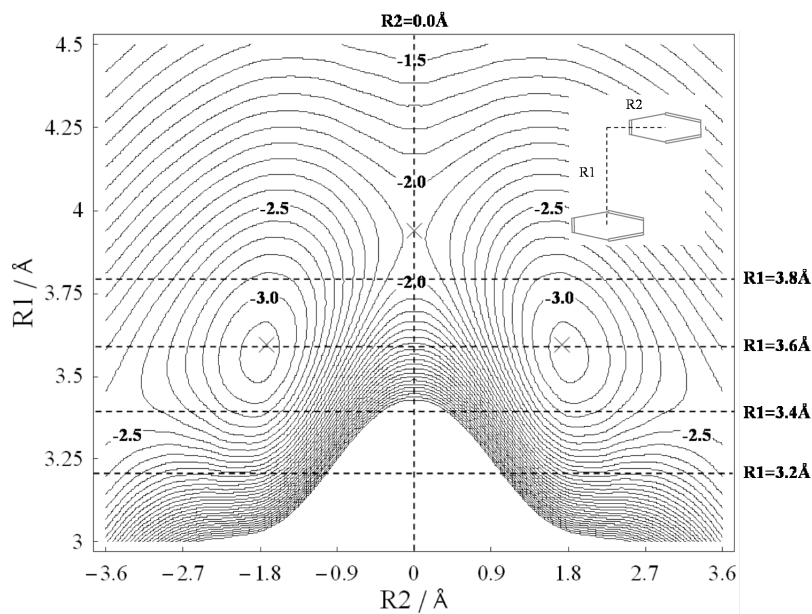


図1. Potential energy surface of benzene dimer

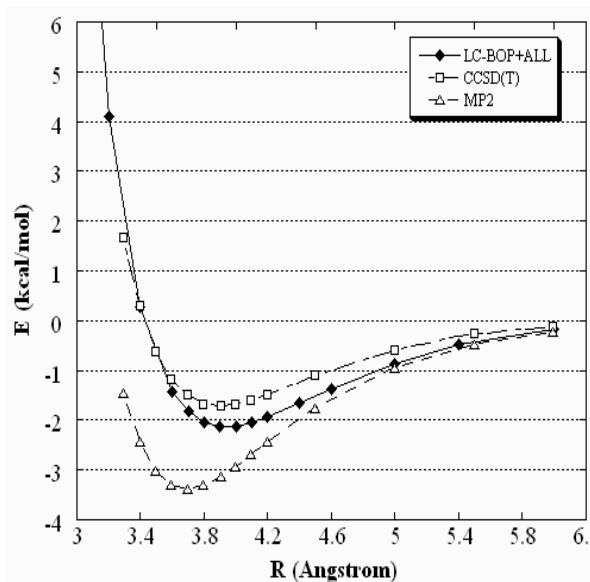


図2. Cut of the PES at fixed R2 = 0.0 Å

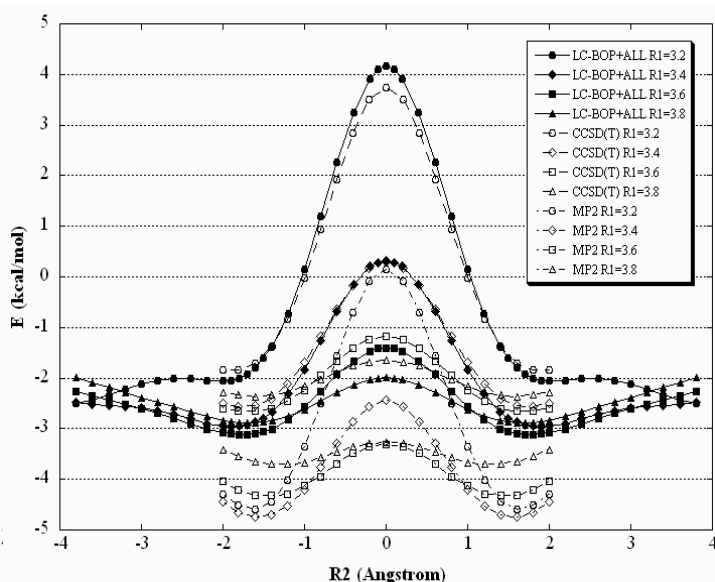


図3. Cut of the PES at several fixed R1's