

2P074

露に相関した電子状態理論によるファンデルワールス相互作用の研究

(名大院、情報科学) 真銅隆至 天能精一郎

1. 緒言

生体高分子の三次元構造を維持している重要な相互作用の一つがファンデルワールス相互作用であり、これを高速かつ高精度に計算する事は生体高分子を含む大規模分子系の理論研究に於いて重要な意味を持つ。短距離で電子が互いに反発しあうクーロン孔の効果を、二電子相関因子を用いる事で直接取り込む露に相関した電子状態理論は小さな基底関数で高精度の計算を行える事が知られている。本研究ではファンデルワールス力により凝集しあうネオンやエチレンなどをモデルにして、当研究室で実装された露に相関した理論のプログラムを用い、ファンデルワールス分子系に於ける手法の性能について検討した。

2. 露に相関した電子状態理論

本研究で用いた露に相関した電子状態理論は、従来の電子間距離に線形な二電子関数(R12)[1]やガウス型ジェミナル(GTG)[2]およびその線形結合[3]を用いた方法とは異なり、(1)式で表されるスレーター型ジェミナル(STG)を用いる新しい理論[4]である。

$$f_{12}^{(STG)} = -\frac{r_c}{2} \exp\left(-\frac{r_{12}}{r_c}\right) \quad (1)$$

(1)式で r_c は二体関数をスケールする距離パラメータであり、通常 $r_c = 1$ である。STG の計算に必要な分子積分は全て単一の特殊関数を含む閉じた形で表現される。STG は R12 や GTG と比較して次の二点で明らかに優位である。まず一点は短距離性であり、R12 のように非物理的な長距離相関を招かず大規模計算にも有利な点である。第二点は GTG のようにカスプ条件[5]を近似的に満たすための冗長な線形結合を取る必用がないため高速な演算が可能である点である。

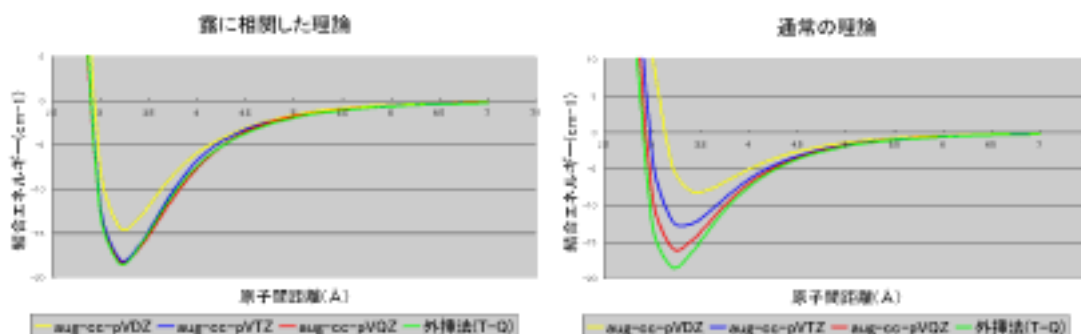
本研究では、通常の *ab initio* 分子軌道法と露に相関した電子状態理論を MP2 の範囲内でファンデルワールス相互作用について比較計算した。露に相関した電子状態理論で現れる多電子相互作用は、求積法による三中心展開[3]で計算を行った。

3. 結果

モデル系の一例目はネオンの二量体である。計算では BSSE を Counterpoise 法で補正した。結果の例をグラフにして示す。ここでは通常理論で基底関数を aug-cc-pVTZ と aug-cc-pVQZ にしたときの結果から、(6)式の外挿法を用い完全基底関数の正確な値の近似値とした。

$$E_{XY} \approx \frac{X^3 E_X - Y^3 E_Y}{X^3 - Y^3} \quad (2)$$

ここで X 、 Y は基底関数の cardinal number であり E_{XY} は外挿法によるエネルギー値である。



MP2 レベルでの結合エネルギーの極限は約 18cm^{-1} である。基底関数が aug-cc-pVTZ の段階では約 6cm^{-1} の差が aug-cc-pVQZ の段階でも約 2.5cm^{-1} の差が生じているのに対して、露に相関した理論では aug-cc-pVTZ の段階で外挿法とほぼ変わらない値になっており、基底関数に対するエネルギーの収束が著しく速められる事が分かる。

もう一つの応用例はエチレンと希ガスの二量体[6]であり、基底関数として aug-cc-pVTZ を用いた。一例として同一平面内にエチレンとネオンが存在する下図の様な構造の二つの二量体について計算した。



文献[6]によるとこの二つの構造はネオンがエチレンと同一平面内で回転する場合のエネルギーが最大の点と最小の点を取る構造で、Jäger らによる幾何構造[7]を用いて、その差に当たるエネルギー障壁を求めた。当日はその計算結果の詳細を報告する。

[1] W. Kutzelnigg, W. Klopper, J. Chem. Phys. **94** 1985 (1991)
 [2] K. B. Wenzel et al., J. Chem. Phys. **85** 3965 (1986)
 [3] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121** 117 (2004)
 [4] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett., **398** 56 (2004)
 [5] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. **10** 151 (1957); R. T. Pack and W. Byers-Brown, J. Chem. Phys. **45** 556 (1966); W. Kutzelnigg and J. D. Morgan III, J. Chem. Phys. **96** 4484 (1992)
 [6] Y. Liu, W. Jäger J. Chem. Phys. **119** 8449 (2003)
 [7] Y. Liu PhD thesis, University of Alberta (2003)