

## 長距離補正密度汎関数法に基づく水素結合・van der Waals 結合 の理論的研究

○ 佐藤 健, 徳良 誠健, 常田 貴夫, 中嶋 隆人, 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<sup>1</sup>と Andersson-Langreth-Lundqvist(ALL)vdW 汎関数<sup>2</sup>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<sup>3,4</sup>。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。ALL 汎関数は、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。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るが、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。

LC-DFT+ALL 法を発展させ、弱い結合系に対して汎用的に適用可能な電子状態計算法を確立することが本研究の主題である。これを実現するために、乗り越えるべき二つの大きな障壁が存在する。一つ目の問題は、LC-DFT+ALL 法は、分散力が結合エネルギーの大部分を占める、純粋な vdW 結合を極めて精度良く再現するものの、

電荷移動力や静電相互作用が重要な寄与をする水素結合を過大評価してしまう点である。第二の障壁は、LC 法による計算においては、一般的な混成汎関数法と同様に Kohn-Sham 行列生成時の交換積分評価がボトルネックとなり、弱い相互作用が真に重要な役割を果たすと考えられる、大規模分子系への適用が困難なことである。

本討論会では、上の二つの問題の詳細と、それを改善するための最近の研究の成果を発表する。具体的に、一つ目の問題点については、LC 法における短距離-長距離の分割を担うパラメータの再設定、および ALL 汎関数評価の際の近距離電子間からの寄与の **damping** 方法の改善について議論する。二つ目の課題に対しては、最近本研究室の中嶋によって提唱された、Dual-level DFT 法<sup>5</sup>の LC-DFT+ALL 法への適用について示したい。

---

<sup>1</sup> H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 115, 3540 (2001)

<sup>2</sup> Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 76, 102 (1996)

<sup>3</sup> T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, *Mol. Phys. (Handy special issue)*, 103, 1151 (2005)

<sup>4</sup> T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 123, 104307 (2005)

<sup>5</sup> T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 124, 184108 (2006)