

結合エネルギー密度解析の改良と数値検証(2)

○大橋英明¹, 今村穰¹, 菊池那明², 中井浩巳^{1,2}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²早稲田大学理工学研究所(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

量子化学計算から結合エネルギー(BDE)を見積もる方法として, Mayer の方法(M03)^[1]や Nakai, Kikuchi の方法(NK05)^[2]等が独立に提案されている。これまで様々な系に適用され興味深い結果を得ることに成功している。しかし, 多重結合系や分子間相互作用系では BDE の見積もりの問題点も報告されてきた。多重結合系に関しては, 最近改良を行った手法(NIKO09)^[3]により記述の向上に成功した。本研究では, NIKO09 を基に, 分子間相互作用系に関しても精度良く結合エネルギーを見積もれる手法(NIKO10)の開発を行った。

【理論】

以前に開発を行った NIKO09 では, ポテンシャルエネルギー曲線(PEC)の極小値を再現する以下の物理的条件を課した。

$$\frac{\partial E_{\text{Total}}^{AB}}{\partial R^{AB}} = \alpha^{AB} \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}^{AB}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{HFx}}^{AB}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{DFTxc}}^{AB}}{\partial R^{AB}} \right) + \frac{\partial E_{\text{ee}}^{AB}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{eN}}^{AB}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{NN}}^{AB}}{\partial R^{AB}} = 0 \quad (1)$$

ここで α は式(1)を満たすように決定される。次に, この α を用いて以下の式より結合エネルギーを見積もる。

$$E^{AB} = \alpha^{AB} \left(E_{\text{kin}}^{AB} + E_{\text{HFx}}^{AB} + E_{\text{DFTxc}}^{AB} \right) + E_{\text{ee}}^{AB} + E_{\text{eN}}^{AB} + E_{\text{NN}}^{AB} \quad (2)$$

上述の通り多重結合の記述の向上には成功したが, A, B 以外の原子による寄与を考慮しておらず, 分子間相互作用の見積もりは改善されなかった。そこで, 式(3)のように全ての原子間についてパラメータ α を求める方法を行い, 結合エネルギーの見積もりの改善を図った。

$$\sum_{A, B (\neq A)} \left\{ \alpha^{CD} \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}^{CD}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{HFx}}^{CD}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{DFTxc}}^{CD}}{\partial R^{AB}} \right) + \frac{\partial E_{\text{ee}}^{CD}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{eN}}^{CD}}{\partial R^{AB}} + \frac{\partial E_{\text{NN}}^{CD}}{\partial R^{AB}} \right\} = \frac{\partial E_{\text{Total}}^{CD}}{\partial R^{AB}} \quad (3)$$

【結果】

HF 分子の 2 量体について検証(計算条件: B3LYP/6-311G**)を行い, 系の構造を Fig. 1 に, 計算結果を Table 1 に示す。この系は 1F-2H 間に水素結合を有しており, BDE の計算値は 5.4 kcal/mol である。これを M03, NK05, NIKO09 で検討したところ, M03, NK05 では約 25 kcal/mol, NIKO09 では 290 kcal/mol 以上も過大評価する結果となった。ただし, 共有結合である 1H-1F, 2H-2F では NIKO09 が最も良い見積もりを与えている。NIKO10 は, 共有結合の見積もりは NIKO09 と同程度で, 水素結合の見積もりが他の方法と比べて最も良い結果となった。これにより, 分子間相互作用の記述の改善に成功した。

Table 1. E^{AB} [kcal/mol] estimated by M03, NK05, NIKO09 and NIKO10.

Fig. 1. Structure of HF dimer.

Bond	BDE	M03	NK05	NIKO09		NIKO10	
				E^{AB}	α	E^{AB}	α
1H-1F	137.0	55.9	124.8	145.0	0.35	144.0	0.36
1F-2H	5.4	33.3	29.3	299.3	34.13	16.3	-1.11
2H-2F	143.2	51.1	122.9	146.8	0.33	153.2	0.29