

局所応答分散力(LRD)法に基づく非経験的分極型力場の開発

○若山和史¹、五十幡康弘¹、中井浩巳^{1,2,3,4}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)³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)⁴京大 ESICB (〒618-8520 京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学ローム記念館 316 号室)

【緒言】

古典分子力場計算・分子動力学シミュレーションでは、分子間相互作用を Lennard-Jones (LJ) 型ポテンシャルと Coulomb 相互作用の和などで表す非分極力場が用いられることが多い。当研究室で開発した局所応答分散力 (LRD) 法^[1]は、密度汎関数理論における分散力の記述を補正する手法であり、導出過程で系の電子状態に依存した原子分極率が得られる。本研究では、LRD 法より決定した単分子の原子分極率を用いて非経験的な分極型力場を開発する。

【理論】

本研究で開発した力場では、分子間相互作用を以下の式(1)で記述する。

$$V = \sum_{a<b} \left[-\frac{C_6^{ab}}{R_{ab}^6} + A_{ab} \exp(-B_{ab} R_{ab}) \right] + \sum_{a<b} \frac{q_a q_b}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} - \frac{1}{2} \sum_a \mu_a E_a^0 \quad (1)$$

式(1)の右辺第 1 項は分散力、第 2 項は Buckingham 型の交換反発ポテンシャル^[2]である。静電相互作用は、原子中心上の点電荷 q_a , q_b の Coulomb 相互作用として記述する。分極相互作用は、誘起双極子 $\mu_a = \alpha_a(0)E_a$ と、電荷由来の電場 E_a^0 の相互作用として表される。 $\alpha_a(0)$ は LRD 法で決定した静的原子分極率、 E_a は Thole モデル^[3]から μ_a 由来の電場まで考慮して自己無撞着に決定した電場である。分散力係数 C_6^{ab} は、LRD 法により得た動的な分極率 $\alpha_a(iu)$ から式(2)のように計算する。

$$C_6^{ab} = \frac{3}{2\pi} \int_0^\infty \alpha_a(iu) \alpha_b(iu) du \quad (2)$$

Buckingham 型のポテンシャルにおいて、一般に A_{ab} , B_{ab} および C_6^{ab} は式(3)のように表される。

$$A_{ab} = D_{ab} \left(\frac{6}{\zeta_{ab} - 6} \right) \exp(\zeta_{ab}), \quad B_{ab} = \frac{\zeta_{ab}}{\sigma_{ab}}, \quad C_6^{ab} = D_{ab} \left(\frac{\zeta_{ab}}{\zeta_{ab} - 6} \right) \sigma_{ab}^6 \quad (3)$$

D_{ab} , ζ_{ab} , σ_{ab} は、それぞれ原子 ab 間のポテンシャルの深さ、ポテンシャル曲線のゆるやかさ、原子 ab 間の衝突距離を示すパラメータである。 C_6^{ab} は式(2)より決定できるため、 ζ_{ab} , σ_{ab} を求めることにより D_{ab} が得られる。 ζ_{ab} を決定するため、Buckingham 型の交換反発ポテンシャルの導出過程に着目した。原子 ab 間の距離が十分に大きいとき、波動関数は式(4)のように近似できる^[4]。

$$\Psi \sim \exp \left[- (2\text{IP})^{1/2} R_{ab} \right] \quad (4)$$

IP はイオン化ポテンシャルである。指数関数の重なりは以下の式(5)のように表される。

$$S = \left(1 + \xi R_{ab} + \frac{1}{3} (\xi R_{ab})^2 \right) e^{-\xi R_{ab}} \quad (5)$$

ここで、 $\xi = \sqrt{2\text{IP}}$ である。式(5)について、0 次で打ち切り、2 乗したものを反発相互作用 S^2 として近似すると、式(6)が得られる。

$$S^2 \sim \exp[-2\xi R_{ab}] \quad (6)$$

式(4)の2乗と式(6)を等しいとおくことで、 $B_{ab} = 2\sqrt{2IP}$ が得られる。IPについては、 $\alpha_a(0)$ 、 $\alpha_a(iu)$ を用いて、式(7)のように分散力係数 C_6^{aa} をLondon近似^[5]で与えられる分散力係数と等価であると仮定する。

$$C_6^{aa} = \frac{3}{2\pi} \int_0^\infty \alpha_a(iu)\alpha_a(iu)du \cong \frac{3}{2} \frac{\alpha_a(0)\alpha_a(0)IP_aIP_a}{IP_a + IP_a} \quad (7)$$

IP_aは原子のイオン化ポテンシャルである。式(7)から $IP_a = 4C_6^{aa} \{3(\alpha_a(0))^2\}^{-1}$ となり、 B_{aa} は式(8)のようになる。

$$B_{aa} = 2\sqrt{2IP_a} = \frac{4}{\alpha_a(0)} \sqrt{\frac{2C_6^{aa}}{3}} \quad (8)$$

σ_{ab} 、 B_{ab} については、分極項を含む Buckingham 型のポテンシャルに用いられていた混合則^[6]を適用した。

$$B_{ab} = \left(\frac{2}{B_{aa}^{-6} + B_{bb}^{-6}} \right)^{1/6}, \quad \sigma_{ab} = \left\{ \frac{(2\sigma_a)^6 + (2\sigma_b)^6}{2} \right\}^{1/6} \quad (9)$$

式(8)中の σ_a は原子 a の van der Waals (vdW) 半径に相当し、静的分極率と vdW 半径の実験値^[7]の関係から決定する。式(9)を式(3)に代入することで、 ζ_{ab} が得られる。さらに ζ_{ab} 、 σ_{ab} を式(3)に代入し、 D_{ab} が式(10)のように決定される。

$$D_{ab} = \left(\frac{\zeta_{ab} - 6}{\zeta_{ab}} \right) \sigma_{ab}^{-6} C_6^{ab} \quad (10)$$

以上より、Buckingham 型のポテンシャルに必要なパラメータを、LRD 法を用いた単分子の量子化学計算の結果から決定出来る。電荷と分極率についても、単分子の量子化学計算から与えられるため、非経験的な分極型力場が得られる。

【数値検証】

Li⁺と炭酸ビニレンの相互作用系について、本研究で開発した力場を適用した。分極力場パラメータは DFT 計算(LC-BOP+LRD/aug-cc-pVQZ)で決定した。このとき、静電ポテンシャルを計算し、RESP 法^[8]を適用することで、点電荷のパラメータも同時に獲得した。DFT 計算から Fig. 1 に相互作用エネルギーと分極エネルギーの Li⁺-O 間距離依存性を示す。本研究の分極力場(MM-LRD)は MP2/aug-cc-pVTZ レベルの量子化学計算(QM)とよく一致していることがわかる。

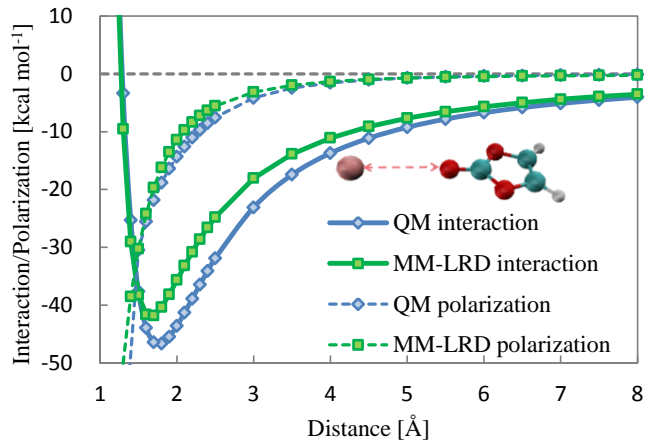


Fig. 1. Interaction and polarization energies of the Li⁺-vinylene carbonate system.

- [1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194101 (2010). [2] A. K. Rappe, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992). [3] B. T. Thole, *Chem. Phys.*, **59**, 341 (1981). [4] N. C. Handy, M. T. Marron, and H. J. Silverston, *J. Phys. Rev.*, **180**, 45 (1969). [5] London, *Phys. Chem. B*, **11**, 222 (1930). [6] O. Borodin, and G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6279 (2006). [7] S. S. Batsanov, Van der Waals Radii of Elements, *Inorganic Materials*, **37**, 871 (2001). [8] J. Wang, P. Cieplak and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **21**, 1049 (2000).