

3章

密度汎関数法にもとづく 最新の化学理論

3.1. 長距離補正(LC)法 長距離相互作用

長 長距離相互作用 化学結合 短

疎水結合

エントロピー安定性による引力

静電力

電荷あるいは双極子間のCoulomb力

Van der Waals力

分散力など

分子間反発

長距離交換相互作用

弱い水素結合

長距離電荷移動など

強い水素結合

配位結合

共有結合

イオン結合

大規模分子計算 を精密に行なうには、 長距離相互作用を バランスよく取り込む ことが重要 既存の 交換汎関数は 1電子密度の 汎関数なので、 長距離交換すら 含まれていない

Savinの長距離補正法

LDA交換汎関数に対する長距離補正

[A. Savin, in 'Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory' (Elsevier, Amsterdam, 1996).]

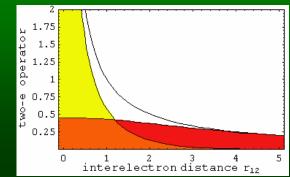
2電子演算子を誤差関数により短距離部分と長距離部分に分割

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

短距離部分については、LDA交換汎関数を分割して使う

$$a_{\sigma} = \mu/(2k_{F\sigma}), k_{F\sigma} = (6\pi^{2}\rho_{\sigma})^{1/3}$$

$$E_x^{sr} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} (1 - \frac{8}{3} a_{\sigma})$$



$$\times [\sqrt{\pi}erf(\frac{1}{2a_{\sigma}}) + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^{3})exp(-\frac{1}{4a_{\sigma}^{2}}) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^{3}])d^{3}\mathbf{r}$$

長距離部分については、Hartree-Fock交換を分割して使う

$$E_{x}^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i}^{occ} \sum_{j}^{occ} \int \int d^{3}\mathbf{r}_{1} d^{3}\mathbf{r}_{2} \phi_{i\sigma}^{*}(\mathbf{r}_{1}) \phi_{j\sigma}^{*}(\mathbf{r}_{2}) \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_{1}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_{2})$$

長距離補正(LC)法

GGA交換汎関数に対する長距離補正

[H. likura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, J. Chem. Phys., 115, 3540, 2001.]

Savinの方法はGGA交換汎関数には適用できない GGA交換汎関数には、LDA交換汎関数のように、対応する密度行列が存在しない

$$P_{1\sigma}^{LDA}(\mathbf{R} + \frac{\mathbf{r}}{2}, \mathbf{R} - \frac{\mathbf{r}}{2}) = 3 \frac{j_1(k_{F\sigma}\mathbf{r})}{k_{F\sigma}\mathbf{r}} \rho_{\sigma}(\mathbf{R})$$

GGA汎関数は、(Fermi)運動量に勾配補正することで与えられると仮定

$$k_{F\sigma} \Rightarrow k_{\sigma} = \left(\frac{9\pi}{K_{\sigma}^{GGA}}\right)^{1/2} \rho_{\sigma}^{1/3}$$



一般的な \mathbf{GGA} 交換汎関数に対する 短距離表現($a_{\sigma}=\mu/(2k_{\sigma})$):

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

反応障壁エネルギー計算への適用

化学反応障壁エネルギー計算. [N. Kawakami, T. Tsuneda, and K. Hirao, in preparation]

Calculated barrier energies for various reactions in kcal/mol.

Reaction	LC-BOP	ВОР	B3LYP	Expt.
CH ₃ F+H→CH ₂ F+H ₂	7.3	3.4	5.9	9.0
$NH_3+H\rightarrow NH_2+H_2$	12.3	4.7	7.5	11.4
$C_2H_6+H\rightarrow C_2H_5+H_2$	6.8	2.8	4.9	7.3
CH ₃ CI+CI⁻→CI⁻+CH ₃ CI	3.8	-3.8	-2.1	2.9
CH ₃ Br+Br ⁻ →Br ⁻ +CH ₃ Br	2.6	-5.5	-3.9	1.7
$1,2,4,5-C_2N_4H_2 \rightarrow N_2+2HCN$	50.5	27.3	39.7	51.8
H ₂ O+OH→OH+H ₂ O	1.8	-2.0	3.8	8.6
NH ₃ +O→NH ₂ +OH	1.6	4.9	3.5	8.1
CH ₄ +OH→CH ₃ +H ₂ O	-0.1	_	1.3	4.7
$NH_3+OH\rightarrow NH_2+H_2O$	-4.2	0.7	-3.2	1.4

LC 法は、O原子が中心的に関与する反応以外の反応の障壁エネルギーを明らかに改善する



長距離相互作用の欠 如は反応障壁エネル ギー過小評価の一因

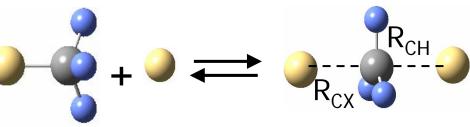
生成エネルギーと遷移状態構造計算への適用

生成エネルギー計算値 (kcal/mol). 6-311++(2d,2p) 基底

Reaction	LC-BOP	ВОР	B3LYP	Expt.
CH ₄ +H→CH ₃ +H ₂	1.8	-4.4	-2.3	9.0
$H_2S+H\rightarrow HS+H_2$	-13.8	-17.9	-16.2	-13.8
$CH_4+NH_2\rightarrow CH_3+NH_3$	-3.6	-10.7	-1.7	-2.6
$CH_3F+H\rightarrow CH_2F+H_2$	-4.0	-9.3	-6.7	-3.8
CH₃CI+H→CH₃+HCI	-20.4	-25.2	-23.4	-19.4
CH ₃ Br+OH→CH ₂ Br+OH	-7.6	-8.1	-5.4	-1.2
$NH_3+O \rightarrow NH_2+OH$	1.4	8.1	1.0	6.7

LC法は生成エネルギーを改善

Reac	tion	LC-BOP	ВОР	B3LYP	Expt.
X=F	R_{CX}	1.821	1.907	1.859	1.826
	R_{CH}	1.076	1.076	1.070	1.069
X=CI	R_{CX}	2.305	2.404	2.359	2.307
	R_{CH}	1.074	1.075	1.069	1.070
X=Br	R_{CX}	2.457	2.566	2.518	2.466
	R _{CH}	1.074	1.075	1.069	1.074



CH₃X+X⁻→X⁻+CH₃ 反応の遷移状態構造(Å).

LC汎関数は、きわめて正しい 遷移状態構造を与える

反応障壁過小評価の原因は何か?

 $CH_4+CH_3\rightarrow CH_3+CH_4$ $CF_3+H_2\rightarrow CHF_3+H$

LC法が改善

 $C_2H_6+H\rightarrow C_2H_5+H_2$

CH₂Br+H₂→CH₃Br+H

 $N_2O+Br\rightarrow N_2+BrO$

 $H_2+OH\rightarrow H_2O+H$

HCN→HNC

H₂O+H→OH+H₂

 $H_2+H\rightarrow H+H_2$

 $NH_3+H\rightarrow NH_2+H_2$

CH₃F+H→CH₃+HF

CF₄+H→CF₃+HF

CH₃CI+H→CH₃+CIH

CH₃Br+H→CH₃+BrH

CH₃Cl+Cl⁻→Cl⁻+CH₃Cl

CH₃Br+Br→Br+CH₃Br

 $1,2,4,5-C_2N_4H_2 \rightarrow N_2+2HCN$

CH₃CI+H→CH₂CI+H₂

H₂+HS→H₂S+H

 $PH_2+H_2\rightarrow PH_3+H$

CH₄+NH→CH₃+NH₂ $CH_4+NH_2\rightarrow CH_3+NH_3$ HOOH→H₂OO $C_5H_8 \rightarrow C_5H_8$

 $C_2H_5+H_2\rightarrow C_2H_6+H$

CH₃+H₂→ CH₄+H $CH_4+H\rightarrow CH_3+H_2$ HOC+ \rightarrow HCO+ H₂CO→H₂+CO SiH₄+H→SiH₃+H₂

CH₃F+F⁻→F⁻+CH₃F

どれも改善しない $HC(OH)CHC(O)H\rightarrow$ HC(O)CHC(OH)H $H_2+O\rightarrow H+OH(?)$ $NH_3+O\rightarrow NH_2+OH$

領域的自己相互作用補正(RSIC)法が改善

H₂S+H→H₂+HS CH₃Br+O→CH₂Br+OH

GeH₄→GeH₂+H₂ CH₃F+H→CH₂F+H₂

NH₃+OH→NH₂+H₂O PH₃+H→PH₂+H₂

H₂O+OH→OH+H₂O

CHF₃+O→CF₃+OH

CH₄+OH→CH₃+H₂O

CHF₃+OH→CF₃+H₂O

3.2. 最適化有効ポテンシャル(OEP)法 OEP法の定式

局所的な軌道依存交換相関汎関数を決定する方法

OEP法とは、線形応答積分方程式を解いて軌道依存な有効交換相関ポテンシャルを求めながら、1電子Schrödinger方程式を解く方法

[Sharp and Hornton, PR, 90, 317, 1953; Talman and Shadwick, PRA, 14, 36, 1976.]

$$\begin{cases}
\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{oep}}(\mathbf{R}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \\
v_{\text{oep}}(\mathbf{R}) = v(\mathbf{R}) + \int \frac{\rho(\mathbf{R'})}{|\mathbf{R} - \mathbf{R'}|} d^3 \mathbf{R'} + v_{xc}^{\text{eff}}(\mathbf{R})
\end{cases}$$

有効交換相関ポテンシャル \mathbf{v}_{xc} effは積分方程式を解いて計算(\mathbf{E}_{xc} は軌道依存)

$$\int d^{3}\mathbf{r}' \chi_{s}(\mathbf{r},\mathbf{r}') v_{xc}^{\text{eff}}(\mathbf{r}') = t(\mathbf{r}) = \int d^{3}\mathbf{r}' \sum_{a}^{\text{occ}} \frac{\partial E_{xc}}{\partial \phi_{a}(\mathbf{r}')} \frac{\partial \phi_{a}(\mathbf{r}')}{\partial v_{s}(\mathbf{r})}, \quad \chi_{s}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial v_{s}(\mathbf{r}')} = 4 \sum_{a}^{\text{occ}} \sum_{s}^{\text{unocc}} \frac{\phi_{a}(\mathbf{r})\phi_{s}(\mathbf{r})\phi_{s}(\mathbf{r}')\phi_{a}(\mathbf{r}')}{\varepsilon_{a} - \varepsilon_{s}}$$
Hartree-Fock交換のみの場合、
$$t(\mathbf{r}) = 4 \sum_{a}^{\text{occ}} \sum_{s}^{\text{unocc}} \frac{\phi_{a}(\mathbf{r})\phi_{s}(\mathbf{r})\left\langle \phi_{s} \middle| \hat{v}_{x}^{\text{HF}} \middle| \phi_{a} \right\rangle}{\varepsilon_{a} - \varepsilon_{s}}, \quad \hat{v}_{x}^{\text{HF}} = -\sum_{b}^{\text{occ}} \frac{\phi_{b}(\mathbf{r})\phi_{b}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

積分方程式の解き方は2通り

- 1. 数値グリッドを使った求積法→原子など球形の計算系のみ
- 2. 基底関数を使った解析的解法→分子や固体に適用可能だが、問題あり

KLI近似と電子相関の取り込み

Krieger-Li-lafrate近似と局所化Hartree-Fock近似 [KLI, PRA, 46, 5453, 1992; Della Salla and Görling, JCP, 118, 10439, 2003.]

積分方程式はGauss基底関数ベースでは正しい解を与えられない。 この問題に対するアプローチとして、KLI近似などの方法が提案された。

$$v_x^{\text{approx}} = v_x^{\text{Slater}} + 2 \sum_{a,b}^{\text{occ} \neq \text{HOMO}} \frac{\phi_a(\mathbf{r})\phi_b(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \langle \phi_a | \hat{v}_x^{\text{approx}} - \hat{v}_x^{\text{HF}} | \phi_b \rangle$$
 $\mathbf{a} = \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{KLI}$ 近似 $\mathbf{a} \neq \mathbf{b} \rightarrow \mathbf{B}$ 所化HF近似

$$v_x^{\text{Slater}} = 2 \sum_{a,b}^{\text{occ}} \frac{\phi_a(\mathbf{r})\phi_b(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\phi_a(\mathbf{r}')\phi_b(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

⇒非局所なHF交換の局所化に相当

積分方程式の解法の違いと電子相関の取り込み方

摂動エネルギー不変の直接的方法: Holleboom-Baerends法

[Holleboom et al., JCP, 89, 3638, 1988.]

1. 摂動エネルギー項を軌道で展開

[Görling and Levy, PRA, 50, 196, 1994.]

2. 2次摂動項を補助基底を使って展開後、数値計算

[Hirata et al., JCP, 115, 1635, 2001.]

電子密度不変の間接的方法: Sham-Schlüter法

[Sham and Schlüter, PRL, 51, 1888, 1983.]

$$0 = \oint \frac{d\omega}{2\pi i} \int \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \chi_{\text{oep}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega) \Big[\Sigma^{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) - v_{xc}^{\text{oep}}(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Big] \chi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}, \omega)$$

1. Σ^{xc}を交換+2次摂動で直接計算 [Godby, Sham et al., PRL, 56, 2415, 1986.]

2. 2次摂動項を補助基底を使って展開 [Shigeta and Hirao, submitted.]

3.3. 厳密交換法 静的電子相関を取り組んだ密度汎関数法

過去の静的電子相関をあらわに考慮に入れた密度汎関数法

分数占有数密度汎関数法

A. Nagy, ...

分数占有数状態を取り扱える 密度汎関数法にもとづく方法 [J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, PRL, 49, 1691, 1982.] 多配置波動関数にもとづく密度汎関数法

J. Grafenstein, D. Cremer, P. A. Malmqvist, S. Yamanaka, ... CASSCF波動関数を使ったDFT [J. Grafenstein and D. Cremer, CPL, 316, 569, 2000 etc.]

問題点:相関エネルギーのダブルカウンティング回避への対策、計算時間

OPTX交換汎関数

N. C. Handy, A. J. Cohen, ...

交換汎関数を拡大することで静的相関を含める

[N. C. Handy and A. J. Cohen, Mol. Phys., 99, 403, 2001.]

$$E_x^{\mathsf{OPTX}}[\rho] = -\sum_{\sigma} \int d^3 \mathbf{r} \left\{ 1.05151 \times \frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} + 1.43169 \times \left(\frac{0.006 x_{\sigma}^2}{1 + 0.006 x_{\sigma}^2} \right)^2 \right\} \rho_{\sigma}^{4/3}$$

問題点:物理的背景の希薄さ、一般性の欠如

Post-Hartree-Fock法: 反対スピン静的電子相関

Hartree-Fock交換を利用して静的電子相関を見積もる方法 [A. D. Becke, JCP, 119, 2972, 2003; JCP, 122, 064101, 2005.]

交換孔の非局在性を利用して静的相関に対する相関孔を構築する 交換孔は電子1個に規格化される σスピン電子の交換孔。

$$\int d^3 \mathbf{r}_2 h_{x\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1$$

多中心系では、交換孔は非局所化されて1電子分より少なくなると仮定 平行スピン電子間の相関は弱くなり、反対スピン電子の反発が大きく なるはずであり、交換孔はより深くなる。→増加分が静的電子相関

$$h_{xc\sigma} = h_{x\sigma} + fh_{x\sigma'}$$

$$f = \min\left(\frac{1 - N_{x\alpha}^{eff}}{N_{x\alpha}^{eff}}, \frac{1 - N_{x\beta}^{eff}}{N_{x\alpha}^{eff}}, 1\right)$$

$$\int d^3 \mathbf{r}_2 h_{x\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1 \qquad \int d^3 \mathbf{r}_1 h_{x\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$$

Post-Hartree-Fock法: 平行スピン静的電子相関

反対スピンの静的電子相関のみでは、スピン分極系で適切な結果を出さない

例:O2の解離エネルギーは30kcal/mol過小評価

平行スピン電子間の静的電子相関:

 $h_{xc\sigma} = h_{x\sigma} + f h_{x\sigma'} + h_{c\sigma\sigma}$ 交換相関孔に2つめの静的相関項を足す:

 $\mathbf{h}_{\mathbf{c}\sigma\sigma}$ を電子間距離sに関して2次までで展開 $: h_{c\sigma\sigma} = A_{\sigma\sigma} s^2 h_{x\sigma}$

$$E_c^{par} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \rho_\alpha U_{c\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \rho_\beta U_{c\beta\beta}$$
 $U_{c\sigma\sigma} = -A_{\sigma\sigma} M_{\sigma}^{(1)}$ $\int d^3 \mathbf{r}_2 h_{xc\sigma} (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1$ $A_{\sigma\sigma} = \min \left(\frac{1 - N_{x\sigma}^{eff} - f N_{x\sigma}^{eff}}{M_{\sigma}^{(2)}}, \frac{D_{\sigma}}{3\rho_{\sigma}} \right)$ $M_{\sigma}^{(n)} = 4\pi \int_0^\infty s^{n+2} |h_{x\sigma}| ds$ 平行スピン電子 $D_{\sigma} = \sum_i |\nabla \phi_{i\sigma}|^2 - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho_{\sigma})^2}{\rho_{\sigma}}$ ∇ 操作 \mathbf{g} \mathbf

交換相関エネルギー表現

$$\begin{split} E_{xc} &= E_x^{exact} + a_c^{opp} E_c^{opp} + a_c^{par} E_c^{par} \\ &+ a_{dc}^{opp} E_{dc}^{opp} + a_{dc}^{par} E_{dc}^{par} \end{split}$$

$$a_c^{opp} = 0.514, a_c^{par} = 0.651,$$

$$a_{dc}^{opp} = 1.075, a_{dc}^{par} = 1.113$$

長所:化学反応障壁エネルギー計算で高精度に障壁エネルギーを再現

短所:簡便でない、経験的パラメータが多い、計算時間がかかる

最新密度汎関数理論の比較

密度汎関数法の問題と特性に関する最新理論の比較

問題と特性	通常の DFT	OEP	Post HF	LC
軌道エネルギー・バンドギャップ	×	0	Δ	Δ
結合解離のポテンシャル曲面	×	*	×	×
化学反応における反応障壁	×	×?	0	0
TDDFTにおけるRydberg励起	×	0	?	0
TDDFTにおける電荷移動励起	×	0	?	0
ファンデルワールス結合	×	0	O*	O *
補正の自然さ(パラメータの数)		O(0)	×(4+α)	O(1)
SCFの収束性	0	××	Δ	Δ
必要な計算時間&手間	0	××	Δ	0
系統的補正	×	0	×	×

^{*}ファンデルワールス汎関数と組み合わせた場合。

3.4. Van der Waals結合計算法 過去のvdW化学計算

最近のファンデルワールス計算例

DFT-D法:GGA+経験的分散力補正

M. Elstner, A. D. Becke, ...

$$E_{tot} = E(DFT) - \sum_{i,j} f_d(R_{ij}) C_{6,ij} R_{ij}^{-6}$$

交換にHartree-Fock交換を使い、 C₆をTDHFやTDDFTで決めるものも

長所:高速性、C₆次第では適度に正確

短所:一般性の欠如、汎関数依存性

vdW-DF法

B. I. Lundqvist, J. F. Dobson, ... 非局所相関エネルギーを考える [Lundqvist et al., PRL, 92, 246401, 2004.]

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$$

→均一電子ガス極限がALL汎関数

長所:相関の明確さ、短所:減衰関数

断熱結合+揺動散逸(ACFD)定理

A. Rubio, Y. Pouillon, ...

厳密相関を揺動散逸定理+断熱結合で決定

$$E_C[n] = -\frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \left[\frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\omega \left[\chi_\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; i\omega) - \chi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; i\omega) \right] \right]$$

長所:厳密さ、正確さ、短所:計算時間の長さ

Ab initio DFT

R. J. Bartlett, ... OEPにより作った MP2ポテンシャル

DFT-SAPT法

G. Jansen, ... KS軌道にもとづく SAPT, etc.

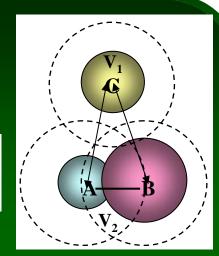
LC+ALL法

LC-DFT + ALL汎関数

[M. Kamiya, T. Tsuneda and K. Hirao, JCP, 117, 6010, 2002; T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, Mol. Phys., 103, 1151, 2005]

LC法十 Andersson-Langreth-Lundqvist vdW相関汎関数

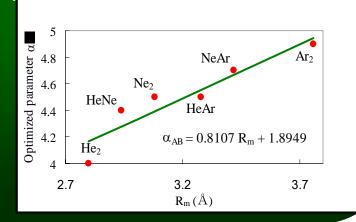
$$E_c^{vdW} = -\frac{3}{2(4\pi)^{3/2}} \int_{V_1} d^3 \mathbf{r}_1 \int_{V_2} d^3 \mathbf{r}_2 \frac{\sqrt{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_2(\mathbf{r}_2)}}{\sqrt{\rho_1(\mathbf{r}_1)} + \sqrt{\rho_2(\mathbf{r}_2)}} \frac{f_{damp}(r_{12})}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6}$$



減衰関数 f_{damp}

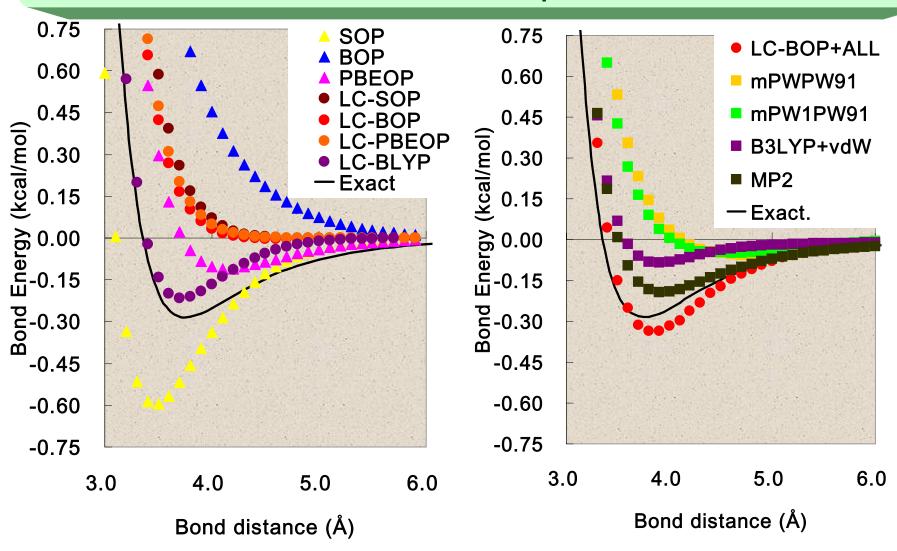
指数係数を原子対の ファンデルワールス半径の和 **R**mにフィットさせて決定

$$f_{damp}(r_{12}) = \exp\left[-\left(\frac{\alpha_{AB}}{r_{12}}\right)^{6}\right]$$
$$\alpha_{AB} = C_{1}R_{m} + C_{2}$$



アルゴン二量体のLC+ALL計算

Long-range-corrected functionals were applied to calculations of the dissociation potential of Ar dimer.

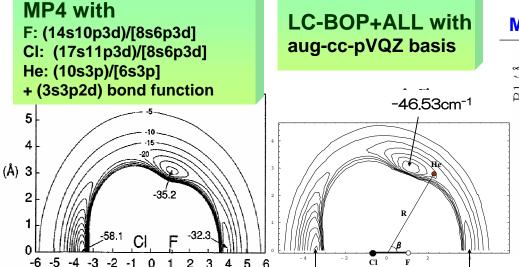


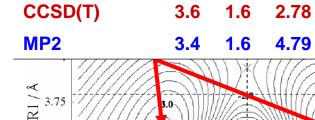
その他のファンデルワールス錯体のLC+ALL計算

Method

LC-BOP+ALL







R1

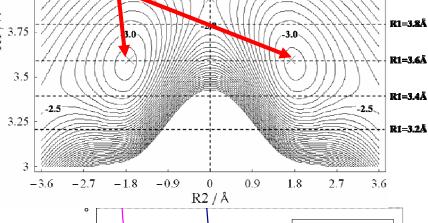
3.6

R2

1.7

 D_{A}

3.17 R1

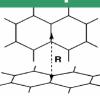


ナフタレン二量体のポテンシャルエネルギー曲線 [T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, JCP, 123, 124307, 2005.]

Parallel

P(D_{2h})

T-shape



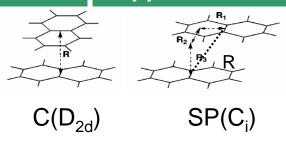
 $T(C_{2v})$

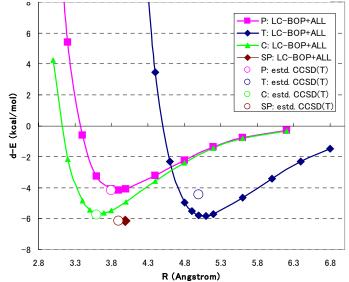
Cross

-76.43cm⁻¹

Slipped-Parallel

-30.04cm⁻¹





ファンデルワールス結合計算に必要な条件

ファンデルワールス結合計算に必要な条件と各方法の成否

条件	DFT-D	ACFD	vdW- DF	Ab initio DFT	DFT- SAPT	LC+ ALL
水素結合の再現性	×	Δ	×	0	0	×
電子相関のdouble counting	?	0	0	0	0	0
厳密な漸近的ふるまい~R-6	0	0	0	0	Δ	0
解離に対するseamlessさ	Δ	0	0	0	0	0
ファンデルワールスカ減衰 の自然さ	×	0	×	0	×	×
必要な計算時間	0	×	×	×	×	0

by T. Sato@Hirao Lab.