

## 長距離補正密度汎関数法とその応用

(東大院工・JST CREST) ○常田貴夫

【序論】あらゆる研究者が手持ちのパソコン上で手軽に大規模分子の化学をシミュレーションすることは、今世紀の量子化学分野の最大の目標であると言える。この目標を達成するためのアプローチとして、量子化学の分野で 90 年代より急速に広まっているのが密度汎関数法 (DFT) である。DFT は、おもに電子相関および交換相互作用を電子密度で表現された一電子ポテンシャルの汎関数 (つまり関数の関数) で近似することにより、計算プロセスを劇的に高速かつ簡単にした画期的な方法である。DFT は多種多様な分子の物性を化学的精度で再現するため、超分子やクラスターなどの材料設計、有機試薬などの創薬、タンパク質など生体分子の構造決定や解析など、多岐にわたる研究分野で広く応用されている。以上のように、DFT は現在、量子化学計算の主要理論となっているが、取り扱える分子系のサイズが大きくなるに従い、さまざまな問題が指摘されてきた。実用上の重要な問題例としては、1. 化学反応障壁過小評価、2. van der Waals 結合などの弱い結合の非再現性、3. 線形・非線形光学応答値の過大評価、4. 時間依存 DFT (TDDFT) 計算における電荷移動および Rydberg 励起のエネルギー過小評価などがあった。これらの問題点については、さまざまなアプローチがなされてきたが、包括的に解決する方法はなかった。本研究では、これらの問題を解決する方法として、長距離補正 (LC) 法を開発した[1]。

【長距離補正法とその応用】LC 法は、従来の交換汎関数の長距離電子間の交換相互作用部分を Hartree-Fock 交換で置き換え、交換汎関数に長距離交換を補完する方法である。この方法は、DFT の交換汎関数が基本的に 1 電子密度で表現されるため、必然的に取り込めない 2 電子間のあらゆる相互作用を、2 電子間相互作用を原理的に全て取り込んでいる Hartree-Fock 交換で自然に取り込むことができる。この LC 法で補正した交換汎関数を使い、上記の問題に適用した。

1. 従来の汎関数は、反応障壁エネルギーを 5 から 10kcal/mol 過大評価していたが、LC 法による補正で、2kcal/mol 程度の平均誤差にまで改善された。同時に反応エンタルピーも大きく改善された[2]。
2. van der Waals (vdW) 結合を再現できないのは交換汎関数の長距離交換の欠如にあると考え、LC 法を vdW 相関汎関数と組み合わせた方法を開発した。図 1 に分散力錯体 (図中 1-8、以下同様)、スタッキング錯体 (9-15)、双極子-誘起双極子錯体 (16-21)、双極子-双極子錯体 (22-27) の vdW 結合、および水素結合 (28-32) の計算の結果を示す。LC 法によ

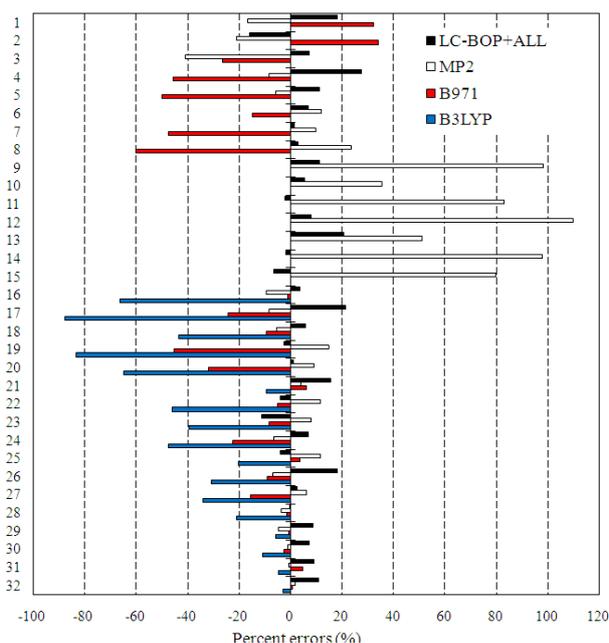


図 1. 結合エネルギー計算値のパーセント誤差。

り、これらすべての vdW 結合および水素結合をきわめて精密に再現することに成功した[3]。  
 3. LC 法を用いて、双極子モーメント、分極率、超分極率などの光学応答物性計算も行なった[4]。  
 長鎖ポリエンの $\alpha,\omega$ -nitroamino-polyacetylene の応答値計算の結果、鎖が長くなると応答値が発散する問題は、LC 法による補正で完全に解決することが明らかになった。定量的な物性値についても、高精度分子軌道法の CCSD(T)法の結果に匹敵するほどの精密な結果が得られた。

4. LC 法により補正した汎関数を用いた TDDFT (LC-TDDFT)により、電子励起スペクトル計算を行なった[5]。結合性励起、Rydberg 励起、電荷移動励起の励起エネルギーおよび振動子強度を計算した結果、LC 法は結合性励起の励起エネルギー計算値の精度を落とすことなく、Rydberg 励起および電荷移動の励起エネルギーを飛躍的に改善することが分かった。図 2 に ethylene-tetrafluoroethylene の電荷移動励起エネルギー計算値を示す。長距離電荷移動の励起エネルギーが、高精度分子軌道法の SAC-CI 法と同様に、きわめて精度良く再現していることが分かる。さらに、振動子強度についても、LC 法で補正した汎関数を使うと、高精度な非経験的分子軌道法と同等の値を算出することが分かった。この計算法は励起エネルギー勾配プログラムも開発され、大規模分子について高精度分子軌道法を上回る蛍光エネルギーも得られている[6]。  
 現在は、光触媒や光合成の初期段階の機構解明にこの方法を適用している。

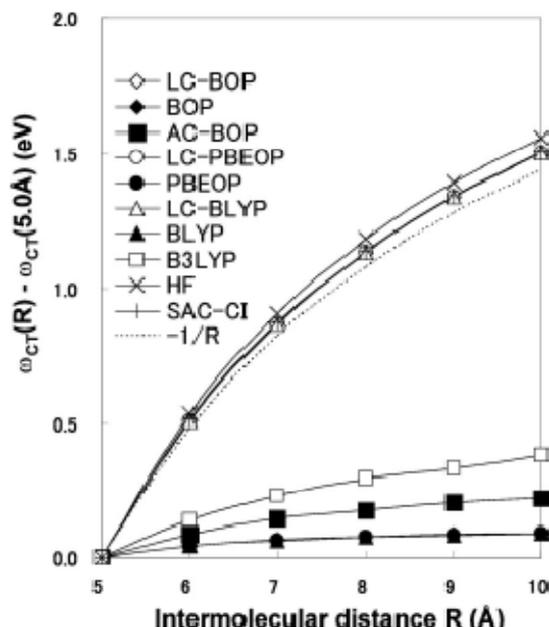


図 2. ethylene-tetrafluoroethylene の電荷移動励起エネルギーの分子間距離による変化。

【共鳴 DFT】 以上のように、LC 法は多くの DFT の問題を解決あるいは改善する。しかし、LC 法でも改善できない問題は存在しており、その代表的なものは解離ポテンシャルの再現性の問題である。現在、新しい多配置 DFT を開発することでこの問題に取り組んでいる[7]。この方法は、主配置と  $(i,i \rightarrow a,a)$  型 2 電子励起配置のみからなる CI ハミルトニアン行列を構築することによる DFT の状態間相互作用補正法である。この  $(i,i \rightarrow a,a)$  型 2 電子励起配置は共鳴配置によく見られるため、この方法を共鳴 DFT と呼ぶ。共鳴 DFT によって静的電子相関を計算した結果、多参照分子軌道法に近いエネルギー値を得た。また、解離ポテンシャル曲線を描いた結果、LC 法で補正した場合のみ解離極限が与えられることが分かった。

【参照論文】 [1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, JCP, **115**, 3540 (2001). [2] J. Song, T. Hirose, T. Tsuneda, and K. Hirao, JCP, **126**, 154105 (2007). [3] M. Kamiya, T. Tsuneda and K. Hirao, JCP, **117**, 6010 (2002); T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, JCP, **126**, 234114 (2007). [4] M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, JCP, **122**, 234111 (2005). [5] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, JCP, **120**, 8425 (2004). [6] M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, JCP, **124**, 144106 (2006). [7] T. Tsuneda, M. Chiba, and H. Nakano, submitted.