3P093

長距離補正密度汎関数法(LC とLCgau 法)の異性化エネルギー計算への適用

(東大院・工[1], 理研[2]) ○宋 鍾元[1,2], Singh Raman[2], 佐藤 健[1], 常田 貴夫[2], 平尾 公彦[2]

【序】

密度汎関数理論（DFT）は、次世代スーパーコンピュータでの高速計算に求められる並列化や線形スケーリング化への親和性が高く、巨大分子の全電子計算も可能になっている。しかし最近、単純な有機分子反応である長鎖アルカンや分岐アルカンの異性化反応の反応エネルギーを全く再現できないという重大な問題が報告されている。例えば、長鎖アルカンの isodesmic 反応について、経験的汎関数などの最近の汎関数でも全く再現できないという報告があった。我々は、この問題の原因として、交換汎関数の長距離相互作用と相関汎関数の分散力の欠如に着目し[1]、長距離補正密度汎関数法（LC-DFT）[2]と分子内分散力を取り扱える新しい汎関数である局所応答分散力（LRD）汎関数[3]と組み合わせた LC+LRD 法でこの反応エネルギー計算を行なった。その結果、問題は長距離交換相互作用と分子内分散力の欠如にあることを明らかにした（図１）[4]。

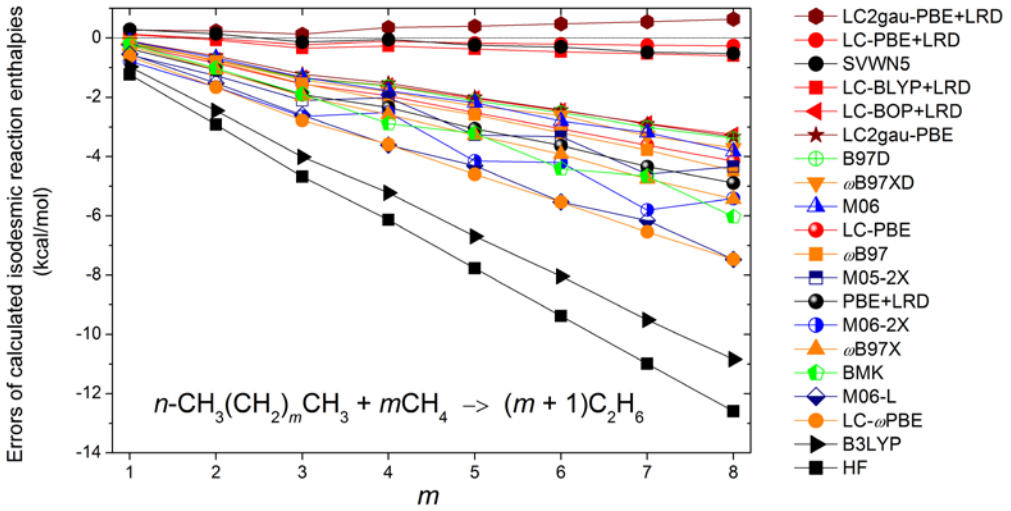

図１．各 DFT 計算によるアルカンの isodesmic 反応の反応エネルギー計算値の誤差。

本研究では、同様に DFT 計算において問題が指摘されている異性化反応計算に LC+LRD 法を適用し、従来の汎関数における問題の原因を探る。

【理論】

LC 法は、交換相互作用を長距離部分と短距離部分に分割し、短距離部分は DFT の交換汎関数、長距離部分は Hartree-Fock (HF)交換積分で記述することによって、交換汎関数に長距離交換を補完する方法である。LC 法はこれまで、軌道エネルギー、長鎖ポリエンの非線形光学応答、時間依存 DFT 計算における電荷移動励起エネルギーなど、従来の DFT が全く再現できなかった物性計算に適用され、それらの著しい改善に成功してきた。分散力結合計算もその一例であり、分散力汎関数と組み合わせることによって、その結合エネルギーや結合距離のきわめて高精度な再現を可能にしてきた[1]。しかし、LC 法にも問題が指摘されており、その代表的なものは原子化エネルギーの過大評価である。この問題を解決するため、本研究室では最近、LC 法の短距離領域を補正した LCgau 法を開発した[5]。LCgau 法では、2 つのパラメータ(a と k)を用いるガウス型関数で、短距離領域に HF 交換積分をより多く取りこんでいる。k=0 のとき LC 法である。

DFT　　HF

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\mathrm{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} - k\frac{2\mu}{\sqrt{\pi}}e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2} + \frac{\mathrm{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + k\frac{2\mu}{\sqrt{\pi}}e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2}$$

計算の結果、LCgau 法では原子化エネルギーや反応エンタルピーも高精度に再現することが確認されている[5]。これは、短距離 HF 交換を取り込むことで、LC 法で十分に取り込まれていなかった core 電子と valence 電子との短距離相互作用が適度に取り込まれたことによると考えられる。

【計算結果】

Grimme らが提案した異性化反応のベンチマークセット（図 2）[6]について、LC 法と LCgau 法および様々な最近の汎関数を用いて計算を行った。表 1 に示すように、LC 法（LC-BOP と LC-BLYP）では全体的に高精度に再現していることがわかる。また、分子内分散力を計算できる LRD 理論と組み合わせることにより（LC-BOP+LRD と LC-BLYP＋LRD）、さらに誤差が改善された。しかし LC 法では、環状分子が含まれる反応について、反応エネルギーを高精度再現できないことが分かった。環状分子については、LC 法より LCgau 法がより高精度な結果を与えている。このことから、環状分子では core 電子と valence 電子との短距離相互作用が大きいためであると考えられる。また、LRD は異性化反応全般において LC 計算の結果をより改善することから、分子内分散力が異性化反応計算に寄与することが分かる。LCgau+LRD 計算や他の汎関数との詳細な比較については、当日発表する。

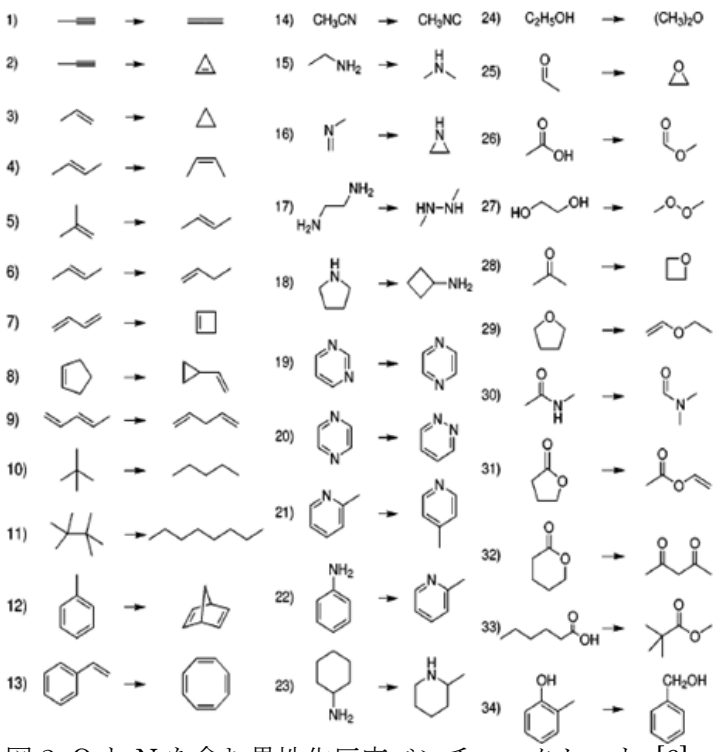

図 2. O と N を含む異性化反応ベンチマークセット [6].

表 1．様々な汎関数による異性化反応エネルギー計算の平均二乗誤差.

	# of reactions	B3LYP	LC-BOP	LC-BOP +LRD	LCgau -BOP	LC-BLYP	LC-BLYP +LRD	LCgau -BLYP	LC-wPBE	BMK	M052X	M062X
ring system	8	2.87	3.21	3.27	2.31	3.33	3.39	2.23	5.53	2.07	1.90	2.26
normal system	26	3.47	1.76	1.11	1.75	1.27	0.89	1.31	2.05	1.65	1.69	1.48
total	34	3.33	2.19	1.86	1.89	1.96	1.82	1.58	3.22	1.76	1.74	1.70

【参考論文】

[1] M. Kamiya, T. Tsuneda, K. Hirao, J. Chem. Phys. **117**, 6010 (2002); T. Sato, T. Tsuneda, K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 234114 (2007).

[2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001).

[3] T. Sato and H. Nakai, J. Chem. Phys. **131**, 224104 (2009); *ibid*., submitted.

[4] J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, and K. Hirao, Org. Lett. **12**, 1440 (2010).

[5] J.-W. Song, S. Tokura, T. Sato, M. A. Watson, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **127**, 154109 (2007).

[6] S. Grimme, M. Steinmetz, and M. Korth, J. Org. Chem. **72**, 2118 (2007).