

分子間電子移動積分の高精度高効率計算：  
非経験的に最適化した長距離補正密度汎関数法

(名大院理<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>) 鬼頭(西岡)宏任<sup>1</sup>, ○安藤 耕司<sup>2</sup>

Intermolecular electron transfer integral with nonempirically tuned  
range-separated density functional

(Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>) Hirotaka Kitoh-Nishioka<sup>1</sup>, ○Koji Ando<sup>2</sup>

【序】

分子間電子移動積分は、酸化還元反応、単分子接合デバイス、分子結晶のバンド構造など、分子科学の広範な領域で主要な役割を果たす。しかし、現実的に興味ある大きさの系について、経験的パラメータに頼らない汎用性を保ちながら、高精度かつ高効率に計算する手法は確立していない。主な課題は、分子集合体における電子分極効果や、分子内および分子間の電子相関効果を適切に取り入れることにある。本研究では、前者に対してはフラグメント分子軌道法(FMO)を活用することで、後者に対しては長距離補正(LC)密度汎関数法(DFT)を非経験的に最適化することで、両課題の解決を試みた。その結果、電子相関を取り入れた高精度波動関数理論計算と遜色ない数値を、はるかに低い計算コストで得られることを見出した[1]。

【方法】

FMO法では、全系をいくつかの部分系(フラグメント)に分割し、各フラグメントの電子状態を他のフラグメントからの静電場の下で最適化する。全てのフラグメントモノマーについて自己無撞着に収束するまで計算を反復することで、静電相互作用による軌道緩和(電子分極)効果を取り入れる。次に、フラグメントダイマーの計算を、残りのフラグメントモノマーからの静電場の下で行い、分子間の交換相互作用を取り入れる。得られたFMOを用いて分子間電子移動積分を計算するために、本研究ではフラグメント分子軌道線形結合(FMO-LCMO)法[2]のアイデアを活用する。まず、フラグメント内の行列要素には、ダイマー計算結果の総和から二重勘定分に相当するモノマー計算結果を差し引いたものを用いる。フラグメント間の行列要素には、ダイマー計算の結果を用いる。両者ともモノマーFMOに射影する。相異なるフラグメント間のFMOは互いに直交していないので、全系の分子軌道を得るには、非直交の永年方程式を解く。電子移動反応速度の計算に用いる分子間電子移動積分には、重なり積分を対称直交化して得られる表式を用いる。

LC-DFT法では、電子間クーロン相互作用を  $1/r_{12} = (1 - \text{erf}(\mu r_{12}))/r_{12} + \text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$  のように分割する。誤差関数(erf)中のパラメータ $\mu$ が、分割の急峻さを制御する。短距離成分にはDFTを、長距離成分にはHartree-Fock交換積分を用いることで、自己相互作用誤差を補正する。パラメータ $\mu$ を決める方法に任意性がある点を利用し、電子移動に主に関与するHOMOとLUMOの軌道エネルギーが、イオン化ポテンシャル(IP)と電子親和力(EA)の計算値をなるべく再現するように $\mu$ を最適化する[3]。このとき、参照値とするIPとEAの値は、同じ汎関数による計算値を用いるという意味で、非経験的で自己無撞着な手続きになっている。

【結果と考察】

まず、精度の検証として、高精度波動関数理論によるベンチマーク計算[4]が公表されているイミ

ダゾールおよびフランのダイマーカチオン間の電子(ホール)移動積分<sup>a</sup>を計算した(図1). MRCI+Q<sup>b</sup>とNEVPT2<sup>c</sup>が参照計算であり, LC-BLYPが今回の計算結果である. 標準的なB3LYP汎関数に比べて明瞭な改善が見られ, 高精度参照計算との定量的一致も顕著である. イミダゾールの場合の参照値からの誤差は, B3LYPの10.8~56.0 cm<sup>-1</sup>に対し, LC-BLYPでは0.8~8.3 cm<sup>-1</sup>であった.

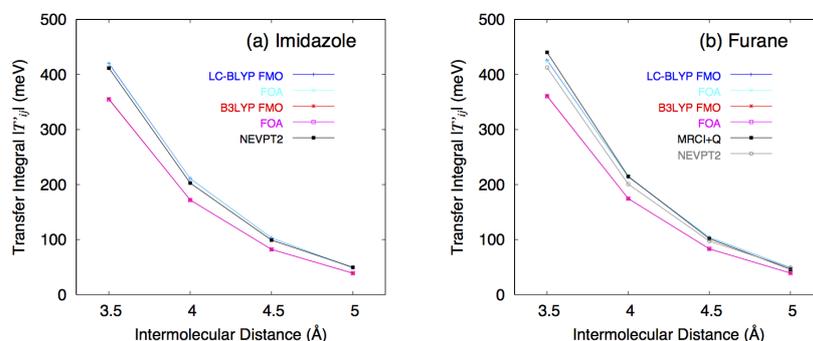


図1 ダイマーカチオン間電子移動積分の分子間距離依存性

次に, DNA塩基の一つであるアデニンの8量体の $\pi$ スタック構造におけるホール移動積分の結果を示す(図2). Dimer in Vacは二量体みの計算, Dimer in MMは二量体計算において残りのフラグメントを点電荷で近似したものである. ハミルトニアン対角項に相当するサイトエネルギーに0.1~0.4 eV, 絶対値の1~5%の環境効果(軌道緩和効果)が見られる. 電子移動積分にも, 絶対値の数%のばらつきが残っている. 両端(A1/A2, A7/A8)において点電荷近似(Dimer in MM)の結果に大きなずれが見られるのは, 軌道緩和における誤差の相殺が起こらない配置であることによる. この意味では, 真空中のダイマー計算の方がむしろ適切な振舞いを示している. これは, 電子移動積分は状態間のエネルギー差(IPとEA)で決まる量であるために, 電子相関においても誤差の相殺が起きているためと解釈し得る. ただし, 今回のような1次元的 $\pi$ スタックでは, 軌道緩和の誤差の相殺が単純であるとも言える. より複雑な3次元構造における様相は, 検討の余地がある.

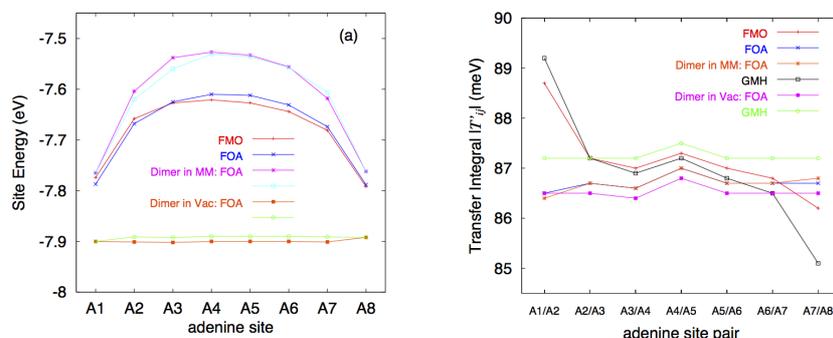


図2 アデニン8量体のサイトエネルギーと電子移動積分

#### 【文献】

1. H. Kitoh-Nishioka, K. Ando, *Chem. Phys. Lett.* **621**, 96 (2015).
2. S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, K. Terakura, H. Fukuyama, *Chem. Phys. Lett.* **476**, 104 (2009).
3. M. E. Foster, B. M. Wong, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2682 (2012).
4. A. Kubas, F. Hoffmann, A. Heck, H. Oberhofer, M. Elstner, J. Blumberger, *J. Chem. Phys.* **140**, 104105 (2014).

a ホール移動に参与するHOMOエネルギーとIPを参照し $\mu$ を最適化した. 次のアデニンの場合も同様.

b Multi-reference configuration interaction with quadratic correction

c N-electron valence state perturbation theory