

精密な化学反応計算のための密度汎関数法の開発

(東大院工) 川上尚章, 常田貴夫, 平尾公彦

【序】密度汎関数法(DFT)は高精度の化学計算を高速に行うことのできる理論であり、化学研究において将来的に中心的な役割を果たすであろう大規模分子の第一原理分子動力学シミュレーションの基礎となる理論として期待されている。しかし、従来のDFTでは化学反応障壁を過小評価してしまう傾向があるということが以前から指摘されてきていた。

反応障壁過小評価の原因としては、DFT 汎関数の自己相互作用誤差(SIE)にあるとこれまで考えられてきた。Hartree-Fock(HF)法では Coulomb・交換2電子積分の自己相互作用成分は互いに打ち消しあうが、DFT では交換積分を汎関数で近似するために誤差が残ってしまう。この誤差は SIE と呼ばれており、遷移状態がとっているとされる分数占有数状態の交換エネルギーを過安定化してしまうために、反応障壁を過小評価していると考えられてきた。この SIE を汎関数からあらわに取り除く Perdew-Zunger の古典的自己相互作用補正(SIC)法は、交換エネルギーの軌道依存性による軌道回転の自由度をなくするために軌道の局在化が必要であり、任意性が大きく、構造最適化を行えないなどのさまざまな問題があった。これらの問題を解決するため、常田らは**領域的自己相互作用補正(RSIC)法**を開発した。この方法では、自己相互作用する電子が占める領域(図1の白い部分)では運動エネルギー密度は Weizsacker 運動エネルギー密度に近づくことを指標として、自己相互作用の強い領域の交換汎関数を水素原子様の正確な振る舞いをする交換自己相互作用汎関数(図2)でスムーズに置き換える(図3)ことにより SIC を行う手法である。これまで、1s 軌道のみ自己相互作用汎関数で置き換えた RSIC 法により反応障壁を計算した結果、幾つかの化学反応において反応障壁の改善を確認している。

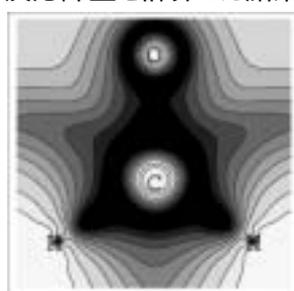


図1

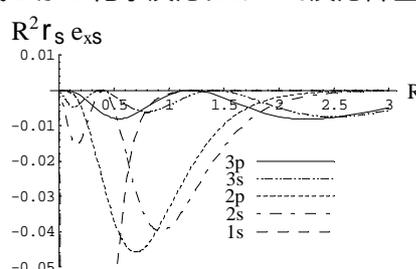


図2

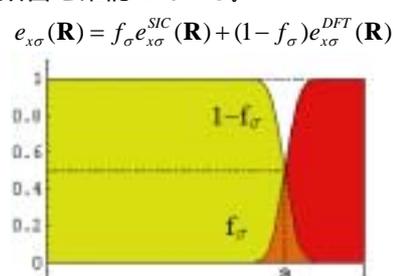


図3

本研究では、反応障壁の過小評価の原因はむしろ長距離相互作用の欠如にあるのではないかと考え、**長距離補正(LC)法**による化学反応計算を行なった。DFT の交換汎関数は一電子密度で表現されているため、長距離の電子間相互作用を取り込んでいない。LC 法は、交換汎関数の長距離部分に HF 交換積分を組み合わせることで補正を行う方法として開発された。交換エネルギーは、

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \psi_{i\sigma}^*(r_1) \psi_{j\sigma}^*(r_2) \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\sigma}(r_1) \psi_{j\sigma}(r_2) d^3r_1 d^3r_2$$

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_a^{GGA} \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} [\sqrt{\pi} erf(\frac{1}{2a_{\sigma}}) + (2a_{\sigma} - ra_{\sigma}^3) \exp(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3] \right\} d^3R$$

と表現される ($a_{\sigma} = \mu / (2k_{\sigma})$, $k_{\sigma} = (9\pi / K_{\sigma})^{1/2} \rho_{\sigma}^{1/3}$)。LC 法は、主要な DFT の問題を解消することが分かってきた。われわれは、反応障壁の過小評価の原因も、汎関数の長距離交換の欠如によって弱い結合が安定化し、遷移状態エネルギーが下がったためと考え、LC 法を化学反応計算に適用した。

【計算方法】 計算は LC 法計算プログラムを GAMESS (および Gaussian03) の遷移状態計算ルーチンに組み合わせて行なった。数値積分のグリッド数は $192 \times 12 \times 24$ 点とした。基底関数には 6-311++G(2d,2p) を用いた。零点振動補正も行なった。遷移状態構造最適化を行ない、求められた構造についての振動解析により、虚の振動モードが各化学反応に対応することを確認した。信頼できる実験値のある反応を中心に、合計 42 の反応系について計算を行なった。

【結果・考察】 化学反応計算の結果 (の一部) を表 1 にまとめた。純粋一般化勾配近似汎関数の BOP 汎関数に対し、LC 法による補正を行なったものを LC-BOP、RSIC 法による補正を行なったものを RSIC-BOP とし表中に記載した。比較のため、混成 B3LYP 汎関数による計算値も載せた。なお、「-」は、遷移状態構造を見つけれなかったことを意味する。

表 1 より、LC 法により、ハロゲン、窒素の各原子を含む化学反応を中心に、純粋 BOP 汎関数による反応障壁の過小評価が大幅に改善していることが分かる。これは LC 法により、ハロゲン化炭素化合物の遷移状態の弱い結合や、テトラジンの開裂反応のような長い結合を正確に記述できるようになったためだと考えられる。また、今回計算を行った全ての反応系の平均絶対誤差 (MAE) を計算したところ、現在最も広く用いられている B3LYP 法よりも誤差が明らかに少なく、本質的な改善が見られた。

表 1 化学反応の反応障壁エネルギー計算値 (kcal/mol)、零点振動補正済み。

Reactions	LC-BOP	BOP	B3LYP	RSIC-BOP	Expt.
CH ₃ F+H CH ₂ F+H ₂	7.3	3.4	5.9	8.6	9.0
NH ₃ +H NH ₂ +H ₂	12.3	4.7	7.5	5.4	11.4
1,2,4,5-C ₂ N ₄ H ₂ N ₂ +2HCN	50.5	27.3	39.7	35.0	51.8
CH ₃ Cl+Cl ⁻ Cl ⁻ +CH ₃ Cl	2.6	-5.5	-2.1	-	2.9
CH ₃ Br+H CH ₃ +BrH	3.8	0.5	1.9	-	5.8
H ₂ O+OH OH+H ₂ O	1.8	-2.0	3.8	6.4	8.6
MAE	3.1	5.3	3.4	8.1	

しかし、LC 法では、酸素原子を媒介とする反応系について十分な改善を行なえなかった。これは、遷移状態の多配置性が重要であるからであり、単配置理論である DFT では取り扱えないからではないかと考えられた。しかし、実際に CASSCF によってこれらの反応系の参照電子配置の重みを計算したところ、反応状態、遷移状態ともに単電子配置で表現できることが分かった。このことから、これらの反応障壁に関しては、他の未知の原因があることが示唆された。

このことに関連して、表 1 より、LC 法では改善できなかった酸素原子を中心に含む反応の多くは、RSIC 法により改善されていることが分かる。このことから、酸素原子を含む反応系の過小評価は、長距離相互作用だけではなく、SIE のために生じている効果もあるのではないかと予想される。LC 法では SIE の生じない Hartree-Fock 交換項を取り込むために、SIE はある程度補正されていると考えられる。しかし、LC 法によって補正される SIE は分子系の外側の部分のみであり、核近傍領域の SIE についてはほとんど補正できていないことが補正領域のプロットにより確かめられている。

以上のことから、遷移状態計算には長距離相互作用が非常に有効であるということが本研究により明らかとなった。しかし、一部の反応については SIE が無視できないものもあり、より高精度の計算を行うためには、その効果についても考慮に入れる必要性が示唆された。