

## 論文の内容の要旨

論文題目 Development of long-range corrected functionals in density functional theory  
(密度汎関数法における長距離補正汎関数の開発)

氏名 神谷宗明

密度汎関数法(DFT)は、さまざまな物質の電子状態を、波動関数ではなく電子密度に基づく平均場ポテンシャルを利用した非線形 Kohn-Sham 方程式を解いて求める計算法である。この方法では量子論的な交換相関相互作用を電子密度の汎関数として近似しているため、電子相関を取り込んだ高精度な計算を少ない計算コストで実現する。DFT はエネルギーや構造といった一次の物性は精度よく算出するものの、二次の物性の計算精度は必ずしもよくない。化学反応における反応障壁は過小評価され、van der Waals 結合も記述されない。また時間依存 DFT 計算による Rydberg 励起エネルギーの過小評価、電荷移動励起の非再現性、電場応答量の過大評価、といった問題が存在し、DFT のリアル系への適用の大きな障害となっている。

ここで DFT の計算精度は交換相関汎関数により決定される。現在一般的に用いられている一般化勾配近似(GGA)では、電子密度に依存する無次元数  $x_c$  という変数を用いて、電子ガスの交換相関汎関数を補正する形でつくられている。このため①1 電子系で交換相互作用とクーロン相互作用が打ち消しあわないという自己相互作用誤差、②原子核からはなれた長距離漸近領域での交換ポテンシャルの振舞いの悪さが問題になっている。

本研究の目的はこれら DFT のさまざまな問題を解決し、DFT の適用範囲を大幅に拡大することにある。まず、自己相互作用誤差を取り除くために、一電子の運動エネルギー密度が Weizsäcker 運動エネルギー密度で表されることを用いて、新しい自己相互作用補正法を開発した。この新しい自己相互作用補正法を反応障壁の問題に適用した。また長距離電子間相互作用を取り扱う長距離補正法と van der Waals 汎関数を用いる方法を開発し van der Waals 結合の記述に成功した。さらに長距離補正法を時間依存 DFT に適用することにより分極率、超分極率の問題に取り組んだ。

### (1) 新しい自己相互作用補正法の開発

自己相互作用誤差とは、本来打ち消されるべき Coulomb 自己相互作用の効果が残ってしまうための誤差である。従来の DFT の交換汎関数は必ずこの誤差を含んでおり、DFT による反応障壁過小評価の原因はこの交換汎関数の自己相互作用誤差であるとされてきた。この誤差を解消するため、様々な自己相互作用補正(SIC)法が提案されてきたが、未だ決定的な方法は提案されていない。

全運動エネルギー密度が 1 電子的振る舞いをする領域では Weizsäcker 運動エネルギー密度で表される。

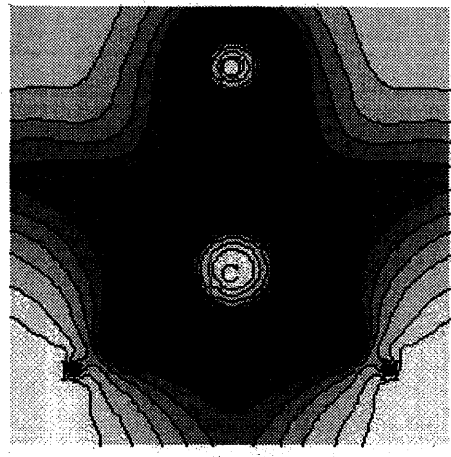


図 1 H<sub>2</sub>CO に対する自己相互作用領域のプロット

$$\tau_{\sigma} = \sum_i^{\text{occ}} |\nabla \psi_{i\sigma}|^2 \longrightarrow \tau_{\sigma}^W = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|^2}{4\rho_{\sigma}} \text{ (Weizsäcker の運動エネルギー密度)}$$

ここで1電子領域は自己相互作用が支配的な領域のあので、自己相互作用に支配された空間領域を  $t_{\sigma} = \tau_{\sigma}^W / \tau_{\sigma}$  で定義した(図. 1)。この図において、黒い部分は従来の汎関数で記述可能な領域を示し、白い部分は自己相互作用が重要な領域である。そこでこの割合を用い、

$$e_{xc\sigma}^{SIC} = f_{\sigma}(t_{\sigma}) e_{xc\sigma}^{le} + (1 - f_{\sigma}(t_{\sigma})) e_{xc\sigma}^{GGA}, \quad E_{xc}^{SIC} = \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma} e_{xc}^{SIC} dr$$

のように、運動エネルギー密度の汎関数である分割関数により従来の交換汎関数の自己相互作用領域を、水素様原子モデルを用いた交換自己相互作用エネルギーで補完する領域的自己相互作用補正(RSIC)を開発した。

このRSIC法を様々な化学反応の反応障壁計算に適用した結果、従来の汎関数であるBOPでは反応障壁が無い系や、負の

値を算出する系でも補正をしたRSICでは大幅に改善したこれにより、DFTによる化学反応障壁エネルギーの過小評価の原因が、交換汎関数の自己相互作用領域での交換エネルギーの再現性に問題があることを確認できた。

表 Calculated reaction energy barriers (kcal/mol)

	SIC-BOP	BOP	B3LYP	Previous calculations
F+HF→FH+F	4.7	-4.1	4.7	17.5
H <sub>2</sub> O+OH→OH+H <sub>2</sub> O	6.0	-	1.9	5.3
NH <sub>3</sub> +OH→NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	4.3	-8.2	-2.6	2.6
H <sub>2</sub> CO→H <sub>2</sub> +CO	82.2	73.4	79.2	79.2
1,2,4,5-C <sub>2</sub> N <sub>4</sub> H <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> +2HCN	34.6	32.2	45.6	51.8
HC(OH)CHC(O)H→HC(O)CHC(OH)H	2.0	2.0	2.9	4.1

The-6-311++G(3df,3pd)basis set is used for BOP, B3LYP, while the TZ-ANO basis set is also applied to SIC-BOP functional.

## (2) van der Waals 相互作用を記述するDFTの開発

van der Waals 結合は、主に長距離電子間交換相互作用によるPauli反発と分散力による引力とのバランスにより結合している。従来のDFT交換相関汎関数は、交換汎関数が長距離交換を、相関汎関数が分散力をそれぞれ取り込んでいないため、誤差相殺により、結合するか解離するか傾向がわかれていると考えられる。

本研究では、DFTの長距離電子間の交換相互作用をあらわに取り扱うために、Coulomb相互作用を

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

のように分割し、GGAの交換汎関数の長距離成分をHF交換積分で補正する長距離補正(Long-range Corrected)法を用いた。

長距離の電子相関である分散力の取り扱いにはAnderssonらによるvan der Waalsの汎関数(ALL)

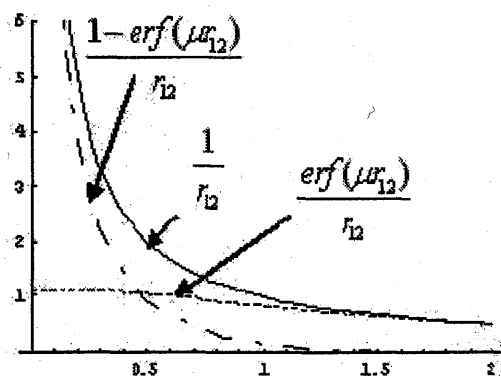


図2 誤差関数による  $1/r_{12}$  の分割

$$E_c^{ALL} = -\frac{3}{2(4\pi)^{3/2}} \int_{r_1} \int_{r_2} \frac{\sqrt{\rho_1(r_1)\rho_2(r_2)}}{\sqrt{\rho_1(r_1)+\rho_2(r_2)} |r_1-r_2|^6} 1$$

を用い、短距離の電子相関の記述には従来の相関汎関数を用いた。これにより van der Waals 相互作用を取り込んだ長距離交換相互作用補正法を開発した。

この方法により、希ガス二量体である  $\text{Ne}_2$ 、 $\text{He}_2$ 、 $\text{Ar}_2$  の解離ポテンシャルを計算し、これまでの汎関数の結果と比較した。従来の汎関数としては希ガスの van der Waals 相互作用を記述するように parameter を調節した mPWPW91、mPW1PW91 交換相関汎関数、B3LYP に古典的な van der Waals 補正をした B3LYP+vdW 法を用いた。

図 3 に  $\text{Ar}_2$  のポテンシャルエネルギー曲線を示した。mPWPW91 と mPWPW91 では  $\text{He}_2$ 、 $\text{Ar}_2$  ではそれぞれ過小、過大に結合を評価し、また  $1/R^6$  という van der Waals に特徴的な振る舞いも記述ができていない。B3LYP+vdW 法は、経験的な van der Waals 補正により、 $1/R^6$  という振る舞いを記述できているが、すべての系で結合を過小評価した。本研究で開発した LC-BOP+ALL 法はすべてポテンシャル曲面に対し、理論的に van der Waals 相互作用を取り込んでいる MP2 法と同等以上に、正確な記述が得られた。

このことより、長距離交換相互作用と van der Waals 相互作用をバランスよく取り込むことにより、希ガスのポテンシャル曲面を正確に記述することができた。

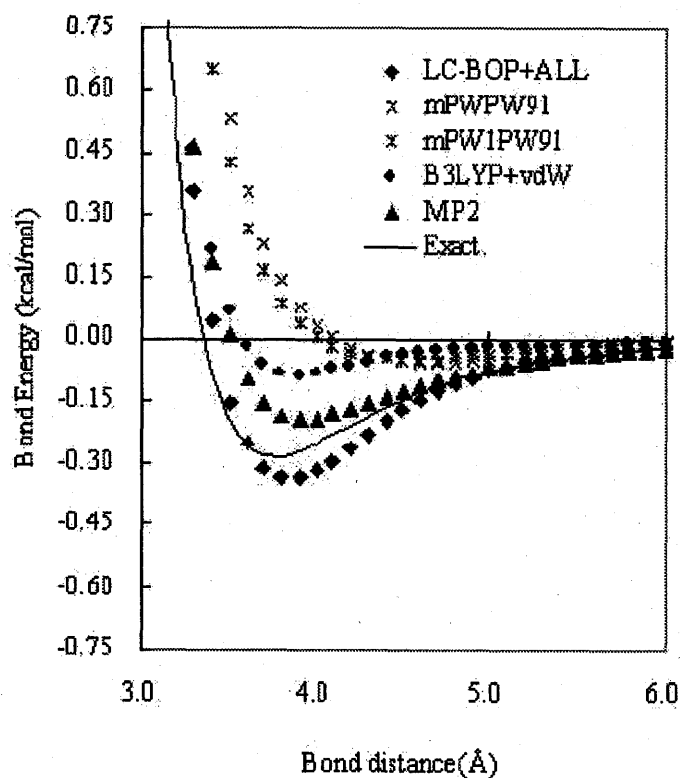


図 3  $\text{Ar}_2$  のポテンシャルエネルギー曲線

### (3) 長距離補正法による分極率、超分極率の計算

非線形応答による物性である分極率、超分極率という計算においては、電子相関の効果が計算結果に強く影響を及ぼすことが知られている。時間依存密度汎関数法 (Time dependent DFT: TDDFT) は、時間依存 Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、相関汎関数により電子相関を取り込むことが可能なため期待されている。しかしながら従来の汎関数による計算では分極率、超分極率を過大に評価する傾向があることが報告されている。これを改善する方法として、漸近的な振る舞いを示すように作られた汎関数を用いる方法が提案されているが、共役  $\pi$  電子系では結果が改善されないことが知られており、根本的な解決法は見つかっていない。

従来の交換相関汎関数は Rydberg 励起、電荷移動励起エネルギーを精度よく算出することができない。これらはそれぞれ小さな分子、push-pull  $\pi$  共役系で重要な寄与を考えると考えることができる。そこで本研究では長距離補正(LC)法を応答量計算とくに一次の超分極率の計算に適用することに

より、大きな系に対して適用可能な理論開発をめざした。

TDDFT法を用いた応答量計算では、TDHF法と同様に、 $n$  次の1電子方程式

$$F^{(n)}C^{(0)} + F^{(n-1)}C^{(1)} + \dots + F^{(0)}C^{(n)} = SC^{(n)}\epsilon^{(0)} + SC^{(n-1)}\epsilon^{(1)} + \dots + SC^{(0)}\epsilon^{(n)} - i\frac{\partial}{\partial t}C^{(n)}$$

を解くことにより、 $2n+1$  次の応答量計算をおこなう。長距離補正法によるTDDFTにおいては高次のKohn-Sham行列を

$$F_s^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = D^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) \cdot (2J - K^{lr}) + v_{xc}^{ab\dots n, sl}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

$$K_{ijkl}^{lr} = \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

と定義する。ここで  $v_{xc}^{ab\dots n, sl}$  は  $n$  次の交換相関ポテンシャルの短距離部分、 $K^{lr}$  はHF交換積分の長距離部分である。このようにして従来の汎関数同様にして、をもとめることができる。

push-pull  $\pi$ 共役系である、さまざまなCH=CH鎖の長さに対する  $\alpha, \omega$ -nitro aminopolyene ( $\text{NH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{NO}_2$ ) の超分極率 ( $\beta$ ) の計算を行った結果を図4に示す。従来の汎関数であるBLYPやB3LYPでは鎖の長さ  $N$  が大きくなるにつれ、定性的にも異なる振る舞いをする。一方LC法では鎖の長さが伸びるにつれて  $\beta/N$  が収束していくという振る舞いを再現することができた。

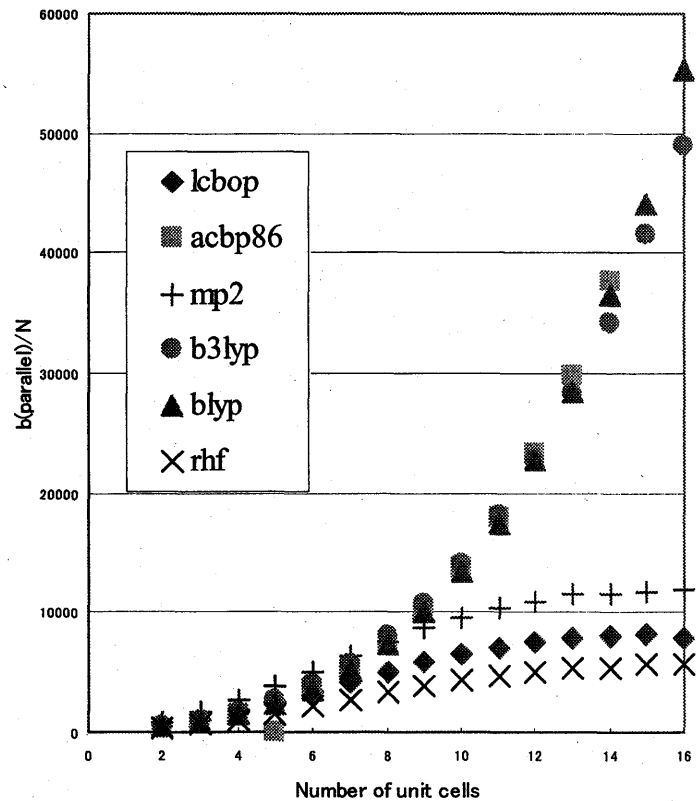


図4  $\alpha, \omega$ -nitroaminopolyene の超分極率

本論文では、密度汎関数法の汎関数が長距離電子間の相互作用をきちんと取り扱っていないことによる諸処の問題点に対し、①新しい自己相互作用

用誤差補正法を開発することで反応障壁の問題、②長距離交換補正法と van der Waals 汎関数により van der Waals 結合に関する問題を、さらに③長距離交換補正法に基づくTDDFT法開発により分極率、超分極率の問題、を解決する新しい汎関数を開発することができた。