

論文の内容の要旨

Development of density functional theory for weak intermolecular interactions
弱い分子間相互作用を正確に記述する密度汎関数理論の
開発と応用

佐藤 健

1. 概要

水素結合、van der Waals (vdW) 結合などの弱い分子間相互作用は、生体分子やソフトマターなどの大規模複雑系の構造や物性を支配している。これらの系を計算化学の手法で解析するためには、分子間相互作用を正確に記述する効率的な方法論が必要である。これまでは、弱い分子間相互作用を正確に求めるために、結合クラスター法などの高精度 *ab initio* 法が用いられてきた。しかしこれらの方法は非常に計算負荷が高く、大規模系への適用は現実的でない。密度汎関数理論(DFT)は、適度な計算負荷で様々な分子物性を正確に算出する。従来の波動関数理論に代わる有望な理論である。DFT は、Hohenberg と Kohn によって証明された、電子密度と Hamiltonian の一対一対応に基礎を置く理論である。DFT 計算の精度は、様々なモデル化のもとに導出された近似的交換相関汎関数の精度に依存する。

これまでに開発された交換相関汎関数は、弱い分子間相互作用、特に vdW 相互作用を全く再現できないという深刻な問題を抱えていた。vdW 結合を構成する長距離交換相互作用および分散力を取り込めていないためである。この問題は、非局所的な多体相互作用と、局所的な電子密度との対応を見いだすことが原理的に困難であることに由来する。経験的な分散力補正法が活発に研究されてきたが、長距離交換相互作用の欠如には注意が払われてこなかった。

本研究では、既存の DFT における、(1)長距離交換相互作用の欠如、および(2)分散力の欠如に対して露わな処方を与え、分子間相互作用を正確に算出する新しい密度汎関数理論の開発を行った。(1)では、二電子演算子の Ewald 分割に基づく新しい DFT/Hartree-Fock 混成理論である長距離補正(LC)法を用いた。これにより、分子間結合領域での交換相互作用の記述を顕著に改善した。(2)の問題に対して、Andersson らの開発した非局所的分散力表現(ALL)を採用した。当初 ALL 汎関数は電子密度に重なりが無い物体間のみ適用可能な表式であったが、一般の多原子分子に適用可能な方法論に拡張した。LC 法と ALL 汎関数を組み合わせ、新しい密度汎関数理論である LC+ALL 法を開発した。

LC+ALL 法を多くの vdW 錯体に適用し、その有効性を評価した。その結果、LC+ALL 法が従来の DFT と同等の計算負荷で、高精度 *ab initio* 計算の結果を大変よく再現することを見出した。次に LC+ALL 法を用いて benzene 二量体の stacking 相互作用を詳細に解析した。さらに水素結合、vdW 結合など異なる種類の分子間相互作用をバランスよく高精度に算出することも確認した。最後に LC+ALL 法を用いて、graphene シート間の結合エネルギーを系統的に計算し、graphite の面間結合エネルギーを見積った。LC+ALL 法によって、DFT の弱い分子間相互作用に対する問題をほぼ全面的に解決することができたと考えている。

2. Van der waals interactions studied by density functional theory

LC法では、電子間相互作用 $1/r_{12}$ を誤差関数によって短距離成分と長距離成分とに分割し、短距離成分には一般化勾配型近似(GGA)交換汎関数を、汎関数形式で表現することが困難な長距離成分には Hartree-Fock 交換積分をそれぞれ用いる (式 (1)~(3))。

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

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

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \Psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \Psi_{j\sigma}(\mathbf{r}_1) \Psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

ALL 汎関数は次式 (4) で表され、離れた電子ガス領域間、離れた原子間という両方の極限における vdW 相互作用を正確に再現する。

$$E_{vdw}^{ALL} = -\frac{6}{(4\pi)^{3/2}} \int_{V_1} \int_{V_2} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \frac{\rho^{1/2}(\mathbf{r}_1) \rho^{1/2}(\mathbf{r}_2)}{\rho^{1/2}(\mathbf{r}_1) + \rho^{1/2}(\mathbf{r}_2)} \frac{1}{r_{12}^6} \quad (4)$$

本研究では、ALL 汎関数を評価する際の数値積分の表式を見直し、電子間距離 r_{12} が小さい場合の寄与を cut off するための damping function に各原子の vdW 半径を導入することによって、一般の分子に適用可能な理論に拡張した。

LC+ALL 法を用いて様々な小規模 vdW 錯体の計算を行った結果、全ての系に対して *ab initio* 計算の結果を高い一致で再現した。図 1(上)は、LC+ALL 法による FCI-He 錯体のポテンシャルエネルギー曲面(PES)である。従来の DFT 計算では、図中の三つの極小構造のうち再安定構造しか得られていなかったが、LC+ALL 法による PES は非常に高精度な CCSD(T)法による PES(図 1(下))と極めてよく一致している。

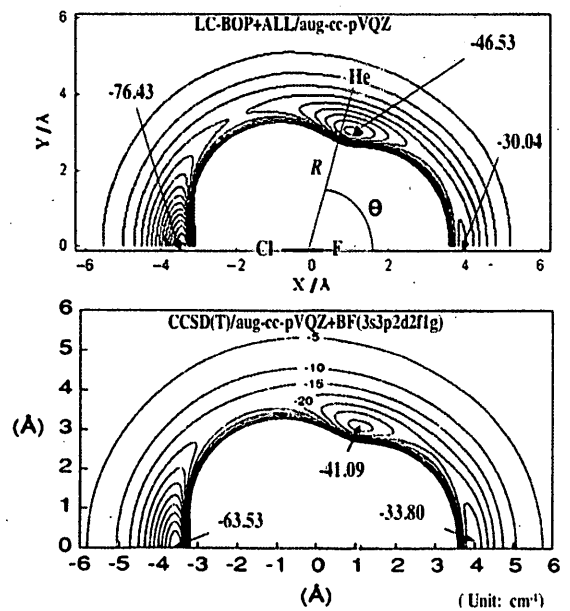


図 1. FCI-He のポテンシャルエネルギー曲面

3. Density functional study on pi-aromatic interaction: Benzene dimer and naphthalene dimer

ベンゼン二量体は、生体分子や人工超分子の構造および安定性に主要な役割を果たす π - π 相互作用のモデルとなる、応用上きわめて重要な分子である。これまでに高精度 *ab initio* 計算による多くの研究がなされているが、計算コストの制約から、ポテンシャルエネルギー曲面の限られた領域しか明らかにされていなかった。LC+ALL 法は従来の DFT と同等な計算負荷で実行可能であり、この程度の規模の計算は小さな計算機資源でも高速に行うことができる。この特徴を生かし、ベンゼン二量体のさまざま

まな構造について相互作用エネルギーを計算して、広範囲の PES を初めて算出した。得られた PES の一部を図 2 に示す。図に示した範囲には、等価な二つの極小構造と、それらを結ぶ path 上のひとつの遷移構造が含まれる。これらの停留点の周りには PES が非常に平坦な領域が存在している。vdW 系の PES に特有の性質である。垂直距離(R1)への依存性を示した図 3(右)から、LC+ALL 法は、非常に正確な CCSD(T)による

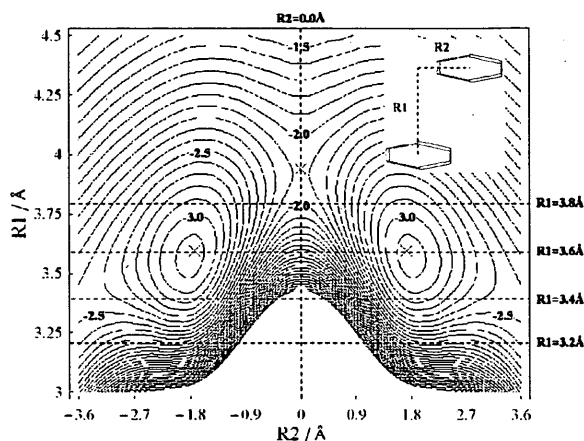


図 2. ベンゼン二量体のポテンシャルエネルギー曲面

よる曲線の傾向を大変良く再現していることがわかる。図 3(左)に、水平距離(R2)への依存性をエネルギー成分毎に示した。この図は、PES の異方性の起源が、斥力項の交換反発の方向依存性にあることを示唆

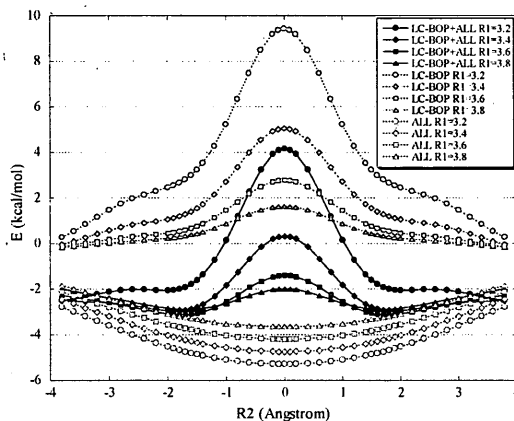
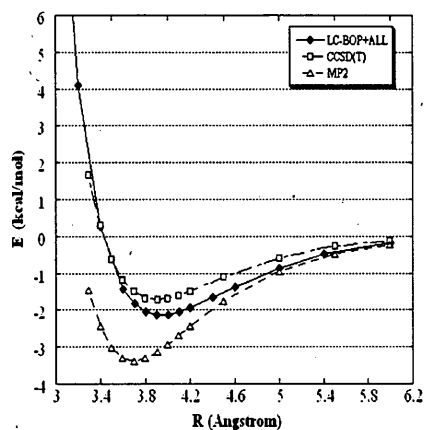


図 3. ベンゼン二量体の PES のいくつかの切り口における断面。詳細は本文参照

している。vdW 相互作用の強度、異方性を正しく記述するためには、長距離交換相互作用を正しく記述することが重要である。

4. Long-range corrected density functional study on weakly-bound systems: Balanced descriptions of various kinds of intermolecular interactions.

LC+ALL 法は分散力が支配的な系のポテンシャルエネルギー曲面を極めて正確に再現することが確認されてきたが、電気双極子間の静電力が支配的な相互作用を正しく見積もることができるかは評価されていなかった。そこで本研究では LC+ALL 法を、分散力のみによって結合する系、電気双極子間の静電的相互作用によって結合する系、電気双極子と、それによって誘起された双極子との間の引力によって結合する系、さらに静電的相互作用に加えて電荷の非局在化による安定化を伴う系に適用し、これら様々なタイプの相互作用を詳細に検討した。表に、今回取り扱った 32 個のモデルについて、正確な CCSD(T)法による相互作用

表. 相互作用エネルギーの CCSD(T)法による値からの平均誤差 (%)

	LC+ALL	B3LYP	B97-1	MBPT2
分散力 (15種)	9.8	120.0	62.5	46.2
双極子-誘起双極子 (6種)	8.3	59.3	19.8	8.6
双極子-双極子 (6種)	7.8	36.9	10.7	8.4
強い静電的相互作用 (5種)	7.2	9.1	2	2.4
全体 (32種)	8.3	56.3	23.8	16.4

エネルギーからの相対平均誤差を相互作用のタイプごとに示した。併せて、B3LYP 汎関数および B97-1

汎関数を用いた DFT 計算、および二次の多体摂動論(MBPT2)による結果も示してある。表から、LC+ALL 法のみ、全ての相互作用を 10%以下の平均誤差でバランスよく記述していることがわかる。一方、B3LYP 汎関数、B97-1 汎関数を用いた計算では、強い静電的な相互作用は高い精度で記述するものの、分散力の寄与が支配的になるにつれ平均誤差が大きくなっている。

5. Density functional study on inter-layer bindings in polycyclic aromatic hydrocarbons.

3 で示したように、LC+ALL 法は、適度な計算コストで π 電子 rich な炭化水素間の stacking 相互作用を非常に精度よく算出する。従って、類似した電子構造を持ち、高精度な *ab initio* 計算を行うことのできない大きな系に対して、有効なツールとなる。これを生かし、分子式 $C_{6n}^2H_{6n}$ であらわされる多環芳香族炭化水素(Polycyclic aromatic hydrocarbon: PAH)の 2 層および 3 層モデルの剥離エネルギー(層間結合エネルギー)を系統的に計算した。予備的な計算により、かなり小さな基底関数である 6-31++G**基底によって、基底関数極限の値に近い結合エネルギーが得られることがわかった。さらに、本研究室で開発された Dual-level DFT 手続きを採用することで、精度を全く落とさずに計算コストを大幅に削減できるこ

とが判明した。これらの結果を受け、 $n=1-5$ の 2 層モデル、および 3 層モデルを Dual-level の LC+ALL/6-31++G**によって計算した。結果を図 3 に示す。この図からわかるように、剥離エネルギーは PAH 中の炭素数にほぼ比例し、炭素原子あたりの剥離エネルギーは $n=5$ において既によく収束している。これらの計算結果を注意深く $n \rightarrow \infty$ に外層し、bulk の graphite における剥離エネルギーを 40meV/atom と見積もった。これは最近の二つの実験結果 35(± 10)meV/atom および 52(± 5)meV/atom とよい一致を示している。この研究により、LC+ALL 法が大規模複雑系のためのツールとして十分有用であることが示された。

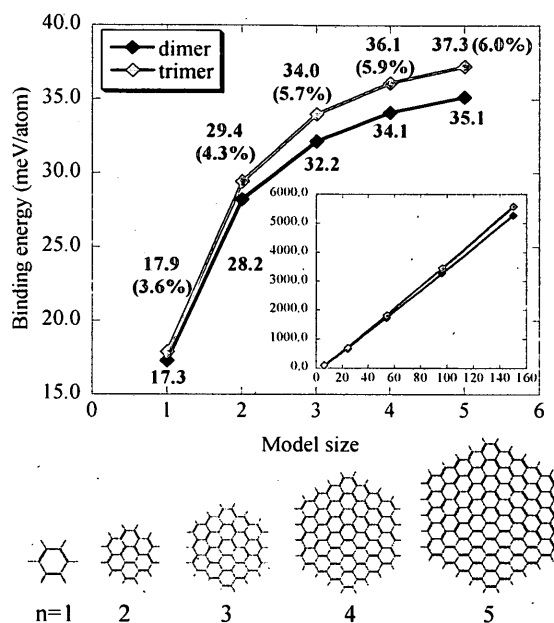


図 4. PAH 二量体および三量体の結合エネルギー