

## 密度汎関数理論の新展開

### Development of Density Functional Theory

平尾 公彦 (HIRAO KIMIHIKO)

独立行政法人理化学研究所・計算科学研究機構・機構長



#### 研究の概要

本研究課題では密度汎関数法の多くの欠点を克服した長距離補正密度汎関数法にもとづく大規模分子系を取り扱うことができる光化学反応理論の開発を行う。また、実験研究者と連携しつつ、開発した光反応理論を用いて応用計算を行うことにより、重要な光化学反応の反応メカニズムを解明する。

研究分野：化学、理論化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子状態理論、密度汎関数法、長距離補正汎関数

#### 1. 研究開始当初の背景

密度汎関数法 (DFT) は、高い精度の計算を高速に行うことができ、並列化効率が高く、Order-N 化 (計算時間を電子の数に比例させること) が比較的容易である。しかし、DFT には、ファンデルワールス結合や電子移動励起など大規模分子の計算で重要となる電子状態を正確に記述できないという問題があった。研究代表者らが開発した長距離補正 (LC) は上記の問題のみならず、超分極率や反応障壁の低い計算精度など既存の DFT が克服できなかった多くの問題を解決してきた。しかし、光反応に適用するにはまだ解決すべき問題がまだ多く残っている上、LC を使った DFT (LC-DFT) の Order-N 化もまだ実現しておらず、大規模分子系の光反応への適用に課題を残している状況であった。

#### 2. 研究の目的

本研究課題では LC-DFT にもとづく大規模分子系を取り扱うことができる光化学反応理論の開発を行う。また、実験研究者と連携しつつ、開発した光反応理論を用いて応用計算を行うことにより、重要な光化学反応の反応機構を解明する。

#### 3. 研究の方法

光化学反応理論の決定版を開発すべく、LC-DFT のさらなる深化・高度化を図りつつ、新規理論の開発を行う。具体的には、時間依存 DFT(TDDFT)にもとづく非断熱相互作用

計算法、多配置 DFT、スピン軌道相互作用を取り込んだ開殻 TDDFT、異なるスピン状態を定量的に再現できる相対論的汎関数、軌道にもとづく新しい反応解析法を開発する。

また、LC-DFT の大規模計算を実現するための新たなアルゴリズムを開発する。LC 法を用いた計算のボトルネックである交換積分を高速に計算するアルゴリズムを開発し、LC 法を使った DFT 計算の Order-N 化を目指す。また、TDDFT 計算、相対論的 2 成分 DFT 計算の Order-N 化にも取り組む。

さらに、本研究課題で開発する光化学反応理論を用いて様々な応用計算を行う。他の研究者との共同研究を進める事により、様々な光化学反応の反応機構を解明する。

#### 4. これまでの成果

本研究課題では、LC-DFT にもとづく大規模系の複雑な光化学反応を取り扱える理論を構築している。また、これまで LC-DFT の適用性向上のための LC-DFT の深化・高度化にも取り組んでいる。

光化学反応は電子励起状態を経由する反応であるが、電子励起状態には電子移動励起や局所的な価電子励起や Rydberg 励起など多様である。これら全ての電子励起状態を包括的に取り扱える LC-B97 汎関数と LCgau-B97 汎関数を開発し、LC 汎関数の励起エネルギーの計算精度を大きく改善した。

LC-DFT の重大な問題の 1 つとして原子

化エネルギーを正確に計算できない事が挙げられる。そこで、LC-BOP12 汎関数と LCgau-BOP12 汎関数を開発し、LC-DFT の原子化エネルギーの計算精度を劇的に向上することに成功した。

生体分子のような大規模系では DFT が苦手とする弱い相互作用を正確に記述する必要がある。我々は DFT の欠点を克服すべく LC-BOP12-LRD 汎関数と LCgau-BOP-LRD 汎関数を開発し、弱い相互作用の計算精度を大きく改善した。

光化学反応において、スピン多重度の異なる電子状態間のスピン禁制遷移は重要な役割を果たすことが多い。そのスピン禁制遷移を取り扱える、2 成分スピン・軌道相対論を導入した スピン・軌道 LC-TDDFT の開発に成功した。また、重い原子では長距離補正がスピン・軌道相互作用に大きく寄与することも見出した。

LC-DFT は価電子軌道エネルギーを高い精度で計算する一方で、内殻軌道エネルギーや水素・希ガス原子の HOMO エネルギーを過小評価する。そこで、LC-DFT の短距離交換部分に対して擬スペクトル領域的自己相互作用補正する LC-PR 法を開発し、価電子軌道エネルギーと内殻軌道エネルギーを大幅に改善することに成功した。

高速な DFT 計算手法として固体結晶の高速計算を実現する Gau-PBE 汎関数と Gau-PBEh 汎関数を開発した。半導体のバンドギャップを高速に精度よく計算することに成功した。さらに、この汎関数を使うことで、平面波基底を使った交換積分計算値の特異値によって計算精度が低下する問題も解決することを見出した。

## 5. 今後の計画

今後も LC-DFT にもとづく光反応理論の構築を推進する。非断熱相互作用を精度よく計算する理論や多配置効果を取り込んだ新規理論の開発を引き続き進めていく。

LC-DFT 計算の Order-N 化に今後も取り組み、アルゴリズム開発を行っていく。大規模計算の実現を目指す。Order-N 化が達成し次第、TDDFT 計算や相対論的 DFT へと応用する予定である。

また、固体バンド計算についても今後も引き続き研究を行い、長距離交換の効果を取り込んだ高精度かつ高速な固体バンド計算の実現に向け研究を進めていく。

今後は実験研究者や異分野の理論研究者との共同研究により、光合成の酸素発生機構の解明や希土類錯体におけるりん光の発光メカニズムの解明に取り組む。

## 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

•“Communication: Singularity-free hybrid

functional with a Gaussian attenuating exact-exchange (Gau-PBE) in a plane-wave basis” J.-W. Song, G. Giorgi, K. Yamashita, K. Hirao, J. Chem. Phys., **138**, 241101 (2013).

•“Long-range corrected density functionals combined with local response dispersion: A promising method for weak interactions”, R. Kar, J.-W. Song, T. Sato, K. Hirao, J. Comput. Chem., **34**, 2353 (2013).

•“Density functional theory for comprehensive orbital energy calculations”, A. Nakata, T. Tsuneda, J. Chem. Phys. **139**, 064102 (2013).

•“Gaussian attenuation hybrid scheme applied to Ernzerhof-Perdew exchange hole model (Gau-PBEh)”, J.-W. Song, K. Yamashita, K. Hirao, J. Chem. Phys. **137**, 244105 (2012).

•“The Douglas-Kroll-Hess Approach”, T. Nakajima, K. Hirao, Chem. Rev., **112**, 385-402 (2012).

•“Spin-orbit relativistic long-range corrected time-dependent density functional theory for investigating spin-forbidden transitions in photochemical reactions”, A. Nakata, T. Tsuneda, K. Hirao, J. Chem. Phys. **135**, 224106 (2011).

•“Communication: A new hybrid exchange correlation functional for band-gap calculations using a short-range Gaussian attenuation (Gaussian-Perdew-Burke-Ernzerhof)”, J.-W. Song, K. Yamashita, K. Hirao, J. Chem. Phys. **135**, 071103 (2011).

ホームページ等

<http://www.aics.riken.jp/labs/ccr>

<http://rare-events.org/tsuneda/>