

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620004

研究課題名(和文) エネルギー座標上の電子分布を基本変数とする新規な電子密度汎関数法の構築

研究課題名(英文) Development of an exchange functional on the basis of the electron density defined on the energy coordinate

研究代表者

高橋 英明 (TAKAHASHI, Hideaki)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10291436

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：現行の電子密度交換汎関数には、困難な2つの問題が付随している。1つは静的相関誤差であり、もう1つは自己相互作用誤差である。前者は化学結合の解離極限において顕著になり、後者は余剰電子が存在する系において増大する。我々は、原子核のつくる静電場をエネルギー座標として、通常の電子密度をこの座標上に射影することにより新しい分布関数を構築し、これを変数とする交換エネルギー汎関数を開発した。先ず、上記の方法が簡単な分子の結合領域近傍のポテンシャルエネルギーを記述できるかどうかを検証した。この汎関数によれば、単純な2原子分子のポテンシャルエネルギーがGGA汎関数とほぼ同等の精度で計算できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：The current DFT suffers from two major problems. The first one is referred to as the static correlation error and the other is known as the self-interaction error. The former error increases drastically in the dissociation limit of a chemical bond and the latter manifests itself in a system with excess electrons. To solve these problems we introduced a concept of the energy electron density by projecting the electron density on the energy coordinate defined as the electrostatic potential formed by the nuclei in the system. Then, a novel exchange functional was developed on the basis of the energy electron density. To examine the efficiency of the method we applied this functional to the calculation of the potential energy curves for diatomic molecules. It turns out that the PEC for these molecules can be adequately computed with the comparable accuracy as the current exchange functional based on GGA approximations.

研究分野：量子化学、分子シミュレーション

キーワード：電子密度汎関数 静的相関 自己相互作用 交換汎関数

1. 研究開始当初の背景

電子状態計算においてKS-DFT法は決定的に重要な役割を果たしてきた。これは、この方法の要である交換相関汎関数の進歩によるところが大きい。具体的には、A. D. Beckeらの密度勾配補正やハイブリッド汎関数の2つがKS-DFT法の高精度化において、決定的な寄与を与えた。また、現在も様々な高精度汎関数の開発が全世界的に精力的に推進されている。

これらの汎関数の全ては、局所密度近似とよばれる方法にその基盤をおいている。LDA近似の要諦は、電子が分子中のある場所において感じる交換相関エネルギー密度が、その場所の局所的な電子密度にのみ依存して決まるという点にある。この単純なモデルがこれ程までに成功を収めているという事実は驚くべきである。

しかしながら、著名な汎関数の開発者であるW. Yangらのreview論文で述べられたように、LDAを基盤とする汎関数の近似体系には治癒しがたい2つの大きな問題が付随している。1つは、それが化学結合の解離過程を量子力学的に真っ当な方法では再現できないこと(静的相関誤差)であり、もう1つは、 H_2^+ のように極めて単純な1電子系においてすら、電子の自己反発エネルギーが残ってしまうこと(自己相互作用誤差)である。これらは、分子の平衡構造においては問題にならないものの化学結合の伸長に伴い、顕著に増大し、定性的にも全く間違った結果を与える。重要なことにKS-DFTの計算において現れる種々の問題の起源は、その大小によらず上記のいずれかに帰着されるという。

残念ながら、現状のKS-DFTの汎関数がLDAを基盤とする限り、上の問題を解決することは不可能である。共有結合が切れる過程では(図1参照)、交換ホールが2つの原子サイトにわたって断片化するが、局所的な電子密度の情報のみを変数とするLDAやその派生的方法では他の原子サイトに上に分断された交換ホールの効果を考慮することが原理的に不可能だからである。実際、Burkeらはそのreviewにおいて、今後何らかのパラダイムの転換が無い限り、こうした問題は

解決できないだろうと予測している。

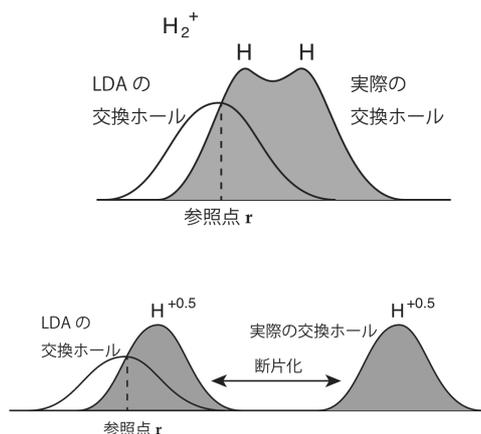


図1 H_2^+ 分子の結合解離反応

化学結合の解離過程を正當に記述するには、LDAとは原理的に異なる出発点を発想する必要がある。さらに言うなら、空間的に局所、あるいは高々、準局所な情報のみを変数とする近似体系を脱却し、新たな基本変数を導入する必要がある。私は、電子密度ではなく、謂わばエネルギー電子密度を変数とする密度汎関数理論に、この問題を解決するポテンシャルがあることに気がついた。エネルギー電子密度とは、電子—核間のポテンシャルエネルギーをエネルギー座標の定義関数にとった場合の1次元の電子の分布関数であり、通常の電子密度をエネルギー座標上に射影したものとなっている。エネルギー分布関数は、元々、松林ら(JCP, 2000)が溶液論において自由エネルギーを計算するために導入した変数であるが、この考えを電子状態論に応用したらどうなるかと考えたのが着想の原点である。

2. 研究の目的

当該研究の目的は、エネルギー電子密度を基本変数とする、従来と全く異なる発想に基づく電子密度汎関数法を開発することによって、これらの問題を解決することである。すなわち、電子密度ではなく、エネルギー電子密度を基本変数として新規な密度汎関数理論を構築する。この新規な方法の要点はエネルギー座標上の分布関数を基本変数とすることによって、交換ポテンシャルの空間上の非局所性を実現するところにある。実際、交換ホ

ールをエネルギー座標上に射影することにより、解離極限における交換ホールの断片化を回避することが可能である。下図に見るように、エネルギー電子密度に対してエネルギー座標上で LDA 的な方法論を構築するなら、空間的に非局所な情報を考慮に入れることが可能である。

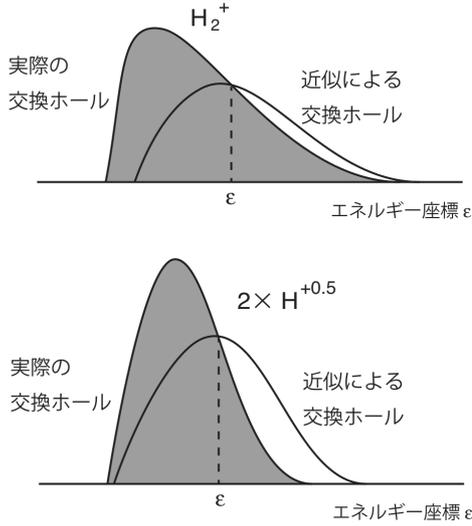


図2 H_2^+ 分子の解離前(上)と後(下)におけるエネルギー電子密度と交換ホール関数

この様に新しい基本変数を導入して、KS-DFT の枠組みに収めるには、理論の整備やモデルの構築などを一から行う必要がある。より具体的には、通常の DFT において示された Hohenberg-Kohn の定理や Levy の変分探索に対応する理論を新たに構築しなければならない。さらに進んで、エネルギー密度を変数とする、プロトタイプとも言うべき交換汎関数を開発し、実際の数値計算によって、その性能を評価する。

我々はまず、平衡結合距離近傍においてその電子状態のエネルギーが精度良く計算できるかを検証し、その後、静的相関や自己相互作用補正を記述する汎関数の開発に移行する。具体的な方法は以下のとおり。

3. 研究の方法

系の原子核がつくる静電ポテンシャル(外部ポテンシャル)を $v(\mathbf{r})$ とすると、電子のエネルギー密度は、

$$n_v(\epsilon) = \int d\mathbf{r} \delta(\epsilon - v(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

と定義される。式(1)において \mathbf{r} は電子の座標を表し、 $n(\mathbf{r})$ は通常の電子密度である。 $n_v(\epsilon)$ を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}^v[n_v]$ が与えられたとすると、Levy の探索にならって、基底状態のエネルギー E_0 を以下の最小化、

$$E_0 = \min_{\Psi_{SD}} \left\{ \langle \Psi_{SD} | \hat{T} | \Psi_{SD} \rangle + J[n] + E_{xc}^v[n_v] + \int d\epsilon n_v(\epsilon) \epsilon \right\} \quad (2)$$

によって決定する。式(2)において、 Ψ_{SD} は単一の電子配置で記述される全電子波動関数であり、 $J[n]$ は通常の電子密度を変数とする古典的クーロン反発エネルギーである。また、右辺の最後の項は、電子と原子核間のクーロンポテンシャルである。 Ψ_{SD} の変分探索により、 N 表示可能な電子密度の集合をくまなく探索することができ、結果として N 表示可能なエネルギー密度の探索が可能になることに注意されたい。式(2)から、 Ψ_{SD} を構築する一電子軌道のセット $\{\phi_i\}$ に対する Kohn-Sham の波動方程式が導かれる。すなわち、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}^v(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

を得る。式(3)において、 $v_H(\mathbf{r})$ は Hartree ポテンシャルであり、 $v_{xc}^v[n_v](\epsilon)$ はエネルギー座標 ϵ における交換相関ポテンシャルである。 $v_{xc}^v[n_v](\epsilon)$ は交換相関汎関数 $E_{xc}^v[n_v]$ の汎関数微分、

$$v_{xc}^v[n_v](\epsilon) \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}^v[n_v]}{\delta n_v(\epsilon)} \right|_{\epsilon=v(\mathbf{r})} \quad (4)$$

によって与えられる。このようにエネルギー電子密度を基本変数として用いても、Kohn-Sham の枠組みを適用することが可能である。また、式(4)から明らかのように、

$v_{xc}^v[n_v](\epsilon)$ はエネルギー座標 ϵ の等値面上で同一の値を持つことになる。これは、電子密度をエネルギー座標上に射影したことによる制約であり、計算精度の低下の原因になり得る。我々は、2原子分子の平衡結合近傍での式(3)と(4)の有効性を調べる為に、通常の電子密度汎関数法において開発された Becke-Roussel 汎関数をエネルギー密度の汎関数に拡張し、 H_2 分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算に応用した。

我々がこれまでに開発してきた実空間グリッドを基底とする DFT プログラムに上記の交換汎関数を実装した。ただし、相関項は電子密度とその勾配を変数とする通常の LYP 汎関数によって計算した。また、実空間グリッド上で定義された電子密度からエネルギー分布関数を得るために隣接グリッド間に5個の補間点を取り、多項式で補間した。H-H 間の距離 R を変化させて、その結合エネルギーを計算し、オリジナルの BR 交換汎関数の結果と比較した。

4. 研究成果

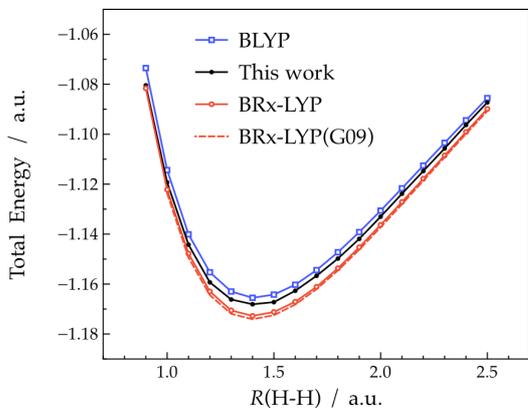


図 3 H_2 のエネルギー曲線

図 3 に平衡核間距離近傍における水素分子のエネルギーをプロットした。図によれば、エネルギー分布関数関数を変数とする新規な交換汎関数を用いた時のエネルギー曲線の振る舞いはオリジナルの BR 交換汎関数のそれをよく再現することが分かる。しかも、それらの差は、GGA 汎関数である BLYP とオリジナル BRx-LYP との差よりも小さい。また、HF 分子のような異核 2 原子分子で明らかな極性を持つ分子について

も同様の計算を実施した。図 4 に結果を示した。

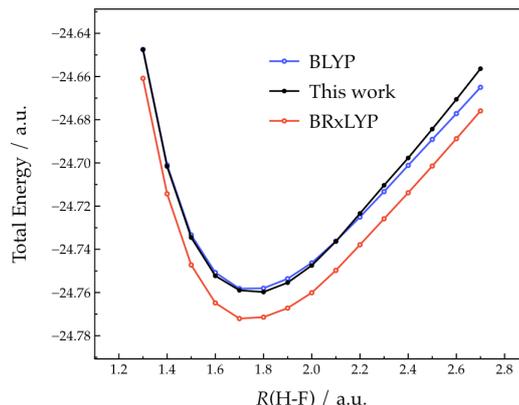


図 4 HF 分子のエネルギー曲線

図 4 のとおり、本方法のエネルギー曲線は GGA 汎関数のそれとほぼ同等であり、HF 分子の様な異核の分子についてもエネルギー密度を変数とする交換汎関数は健全に働くことが分かる。式(4)で見たように、エネルギー分布関数を変数とする交換相関ポテンシャルはエネルギー座標の等値面上で等しい値を持つが、今回の計算は、その制約がほとんど電子状態エネルギーに影響しないことを示している。これの持つ物理的な意味は、原子核からの静電ポテンシャルが同じであるような座標上では、電子が感じる交換エネルギー密度はほぼ同じと見て良いということになるだろう。相関について同じことが言えるか、今のところ不明である。これらの結果は、ある座標 \mathbf{r} における電子密度が、その場所において核のつくるポテンシャルの関数になっているとする Parr らのモデルと深い関連がある。実際、彼らのモデルが厳密に正しければ、我々の方法と通常の LDA 近似に基づく方法とは同じ結果を与えるだろう。また、注意すべきこととして、valence 電子のみを考える擬ポテンシャル法などと組み合わせると、通常の LDA に基づく汎関数とは異なる現象が観測される。エテン分子(C_2H_4)では、その価電子は炭素原子上にほとんど分布を持たない。このような系に対してエネルギー

一電子密度の交換汎関数を適用すると、水素原子核付近の交換エネルギーが不安定化し、結果として全エネルギーがかさ上げされてしまう。しかし、幸運なことにそのエネルギーのずれは例えば、C=C結合の伸長に対して一定であるので、ポテンシャルエネルギー曲線を平行移動するのみである。上記のような現象は、通常のLDAの空間的な局所性を破った結果に他ならない。無論、これはLCAO法などの全電子を取り扱う方法では問題にならない。実際、炭素の原子核上にコア電子波動関数を付加して汎関数を構築すると、エネルギー曲線はエネルギーが安定化する方向へ平行移動することが分かった。これらの結果は、今後のエネルギー密度を変数とする汎関数開発に大きな望みを持たせるものである。

さらに、静的相関を記述する交換汎関数の開発も行った。理論や方法の詳細は成果報告の範疇を超えるので省くが、 H_2 分子の結合解離について応用し、解離極限において通常の方法と比較して、静的相関を -35 kcal/molも考慮できることが分かった。

上記の計算を実施するとともに、我々はこの新規な方法論の理論的基盤を整備することにも尽力した。具体的には、エネルギー座標上で定義された外部ポテンシャルとエネルギー電子密度との間の1対1対応の証明、最適化有効ポテンシャル法の定式化などである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Hideaki Takahashi,* Daiki Suzuoka, Akihiro Morita, Why is Benzene Soluble in Water? Role of OH/ π interaction in Solvation, Journal of Chemical Theory and Computation, 査読有り、Vol. 11, 2015, 1181-1194. DOI: 10.1021/ct501133u

[学会発表] (計 13 件)

1. 高橋 英明、QM/MM-ER法による電子密度揺らぎ^oの自由エネルギー解析、第9回柔らかい分子系ワークショップ^o：自由エネルギー^o研究会(招待講演)、2015年03月16日-2015年03月16日、東北大学理学研究科(宮城県、仙台市)
2. 高橋 英明、三木 雄詩、森田 明弘、QM/MM-ER法によるATP加水分解の自由エネルギー解析、新学術領域研究「柔らかな分子系」第2回公開シンポジウム、2014年11月29日-2014年11月29日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府、豊中市)
3. 鈴岡 大樹、高橋 英明、森田 明弘、QM/MM-ER法と摂動論の結合による π 電子の揺らぎの自由エネルギー解析、第28回分子シミュレーション討論会、2014年11月12日-2014年11月12日、仙台市民会館(宮城県、仙台市)
4. 海野 悟、高橋 英明、森田 明弘、交換ホール関数に基づくQM/MM法における交換反発ポテンシャルの計算、第28回分子シミュレーション討論会、2014年11月12日-2014年11月12日、仙台市民会館(宮城県、仙台市)
5. 三木 雄詩、高橋 英明、森田 明弘、超並列QM/MM-ER法を用いたATP加水分解反応の自由エネルギー解析、第28回分子シミュレーション討論会、2014年11月12日-2014年11月12日、仙台市民会館(宮城県、仙台市)
6. 神戸 宏之、高橋 英明、森田 明弘、酢酸の水表面で^oの酸解離平衡の計算、第28回分子シミュレーション討論会、2014年11月12日-2014年11月12日、仙台市民会館(宮城県、仙台市)
7. 高橋 英明、QM/MM-ER法による凝縮系の化学過程の自由エネルギー計算、第8回分子シミュレーションスクール(招待講演)、

2014年10月17日-2014年10月17日, 分子科学研究所(愛知県、岡崎市)

8. 高橋 英明、森田明弘, エネルギー座標上の電子分布を基本変数とする電子密度交換汎関数の開発, 第8回分子科学討論会, 2014年09月22日-2014年09月22日, 広島大学、東広島キャンパス(広島県、東広島市)

9. 海野悟、高橋 英明、森田明弘, 交換ホール関数に基づくQM/MM法における交換反発ポテンシャルの計算, 第8回分子科学討論会, 2014年09月23日-2014年09月23日, 広島大学、東広島キャンパス(広島県、東広島市)

10. 三木 雄詩、高橋 英明、森田 明弘, 超並列QM/MM-ER法を用いたATP加水分解反応の自由エネルギー解析, 第8回分子科学討論会, 2014年09月22日-2014年09月22日, 広島大学、東広島キャンパス(広島県、東広島市)

11. 鈴岡大樹、高橋 英明、森田明弘, QM/MM-ER法と摂動論による溶媒和自由エネルギーの計算方法の開発とその評価, 第8回分子科学討論会, 2014年09月22日-2014年09月22日, 広島大学、東広島キャンパス(広島県、東広島市)

12. 神戸 宏之、高橋 英明、森田 明弘, 酢酸の水表面での酸解離平衡の計算, 第8回分子科学討論会, 2014年09月23日-2014年09月23日, 広島大学、東広島キャンパス(広島県、東広島市)

13. 高橋 英明、海野 悟、森田 明弘, Becke-Rousselの交換ホール関数によるQM/MM交換反発ポテンシャルの構築, 第17回理論化学討論会, 2014年05月24日-2014年05月24日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県、名古屋市))

〔図書〕(計 1 件)

1. Hideaki Takahashi, Nobuyuki Matubayasi, Springer, Quantum Modeling of Complex Molecular Systems, 2015, 共著本, in press

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋英明 (TAKAHASHI Hideaki)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 10291436

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし