

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01188

研究課題名(和文) LC-DFT(長距離補正密度汎関数法)の確立

研究課題名(英文) Establishment of Long-Range Corrected Density Functional Theory

研究代表者

平尾 公彦(HIRAO, KIMIHIKO)

国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究センター・上級研究員

研究者番号：70093169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,330,000円

研究成果の概要(和文)：私たちは密度汎関数理論(DFT)の長距離補正汎関数(LC汎関数)を開発した。LC汎関数はDFTのさまざまな欠陥を取り除いた。分子構造や原子化エネルギーはもちろんのこと、光学応答特性、励起エネルギー、van der Waals力などを高精度に記述する。またLC汎関数はKoopmans定理を満たす。本研究では軌道エネルギーを利用した化学反応性の記述や界面現象の記述、反応機構の解明、異性化反応などに本理論を応用してきた。また軌道エネルギーのみで励起エネルギーを計算するきわめて簡便な理論を開発した。本研究によりDFTの適用範囲が大幅に拡張され、DFTの軌道、軌道エネルギーの物理的意義が明らかにされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在もっともよく使われている分子理論は密度汎関数法(DFT)法である。計算が簡単であり、定量性があること、そして計算結果の解釈が容易であることがその理由である。しかしDFT法はさまざまな問題を抱えている。私たちはDFTの問題を解決するために長距離補正汎関数(LC)を開発した。LC汎関数はこれまでの汎関数の問題点をすべて解決した。LC-DFTが与えたインパクトは大きく、現在では、多くの理論計算に広く使われている。またLC-DFTはKoopmans定理を満足する。つまりLC-DFTの軌道や軌道エネルギーは明確な物理的意味を持っていることを示唆している。本研究はDFTの応用範囲を大幅に拡張した。

研究成果の概要(英文)：Density functional theory (DFT) is a powerful computational tool for chemical systems. It is appealing because, with the one-electron Kohn-Sham (KS) DFT, all properties are in principle obtainable directly from an observable that is the electron density. We have developed the long-range corrected (LC) functionals. LC functionals generally show consistent desirable features, especially in the high reproducibility of weak van der Waals bonds, electronic spectra, optical response properties. A striking feature is that LC-DFT approximately satisfies Koopmans-type theorem. We have applied LC-DFT to many interesting chemical phenomena. A new simple and conceptual theoretical scheme is also proposed for estimating one-electron excitation energies using KS solutions. KS orbitals and their orbital energies are physically meaningful and they are practically useful. This research significantly expanded the application range of DFT.

研究分野：理論化学

キーワード：分子理論 密度汎関数法 長距離補正汎関数 Koopmans定理 励起状態

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

現在、もっともよく使われている分子理論は密度汎関数法(DFT)法である。計算が比較的簡単であること、定量性があること、そして計算結果の解釈が容易であることがその理由である。DFT法はKohn-Sham (KS) 方程式とよばれている擬固有値問題から出発する。Hartree-Fock (HF) 法のFock演算子との違いは交換演算子が、KS演算子では交換・相関演算子に置き換わる点にある。もし正確な交換・相関エネルギーがわかれば DFTは電子相関効果を含む正確なエネルギーを算出する。つまりDFTはHF法と同じような計算労力で、困難な電子相関を含む計算ができるという可能性を秘めている。しかし正確な汎関数の形は分かっていない。

従来のLAD, GGAなどの汎関数は反応障壁やRydberg, CT励起エネルギー、Band Gapを過小評価し、分極率などは過大評価する。またvan der Waals力など弱い相互作用が記述できないなど適用性に限界があった。この問題を解決したのが、われわれが開発してきた長距離補正(LC)汎関数である。LCは従来のDFTの問題点を一気に解決し、DFTを定量的理論に引き上げた。LC汎関数はGaussian09など標準的な量子化学計算ソフトウェアに実装されており、現在では標準的な計算方法となっている。

さらにわれわれはLC汎関数がKoopmans-type定理を満足することを証明した。これまでDFTではKoopmans定理は成立しないといわれてきた。事実、これまでの汎関数ではイオン化エネルギーを大幅に過小評価し、Koopmans定理は成り立たない。しかしLCはKoopmans-type定理を満足する。LC汎関数を使うと、分子軌道法でこれまで培われてきた言葉、概念をそのままDFTに当てはめることができる。

DFTは有効な理論である。これまでの研究からLC汎関数は汎関数として満たすべき条件をもっともよく満たす汎関数である。LC汎関数の理論的改善を図ること、LC汎関数の適用範囲を拡大することが求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、密度汎関数法のKohn-Sham方程式の解である軌道エネルギー、Kohn-Sham軌道の物理的意義は何か? “電子の軌道”はobservableではないがwell-definedな概念である。“電子の軌道”の物理的意義は何か? Kohn-Sham方程式の解はKoopmans-type定理を満たし、observableであるイオン化エネルギーと結びついている。Kohn-Shamの軌道エネルギーで分子の励起エネルギーや化学反応性が表現できるか? を明らかにすること、またLC-DFT法を様々な化学事象に適用し、問題解決を図ることである。

3. 研究の方法

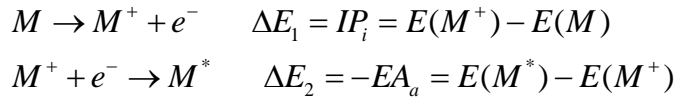
理論研究とコンピュータを使った計算化学の手法による研究。

4. 研究成果

(1)KS方程式の軌道エネルギーを使って分子の1電子励起エネルギーを表現する新しい理論を構築

分子の励起状態の計算法には、CI法、 Δ SCF法、TD-DFT法、SAC-CI法、EOM-CC法、CASPT2や本研究代表者が開発したMRMP法などが使われる。いずれも複雑な計算法であり、得られる結果の解析も容易ではない。本理論は計算も簡単でかつ高精度であり、結果の解析も容易である。

分子の電子励起は、中性分子の被占軌道からの電子のイオン化とイオン化したカチオンの空軌道への電子付加という2つのプロセスで考えることができる。つまり励起エネルギーはイオン化エネルギーと電子親和力の差で表すことができる



正確な Kohn-Sham 方程式は Janak の定理

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i$$

を満たす。エネルギー E を軌道の占有数 n_i の微分が軌道エネルギーになるという定理である。さらに整数の占有数の間(中性分子とカチオン)は直線で結ばれるという

Energy linearity 定理が成り立つ

(右図の青色の直線)。この2つの定理を組み合わせると正確な

Kohn-Sham 方程式の解である軌道

Koopmans-type 定理を満たすことが

エネルギーが Koopmans-type 定理を満たすことがわかる

$$IP_i = -\varepsilon_i(M) \quad EA_a = -\varepsilon_a(M^+)$$

IP_i , EA_a はそれぞれ 中性分子の i 番目の被占軌道のイオン化エネルギー、カチオンの a 番目の空軌道の電子親和力である。従って励起は次のように軌道エネルギーのみで表現できる

$$\Delta E(i \rightarrow a) = E(M^*) - E(M) = IP_i - EA_a = -\varepsilon_i(M) + \varepsilon_a(M^+)$$

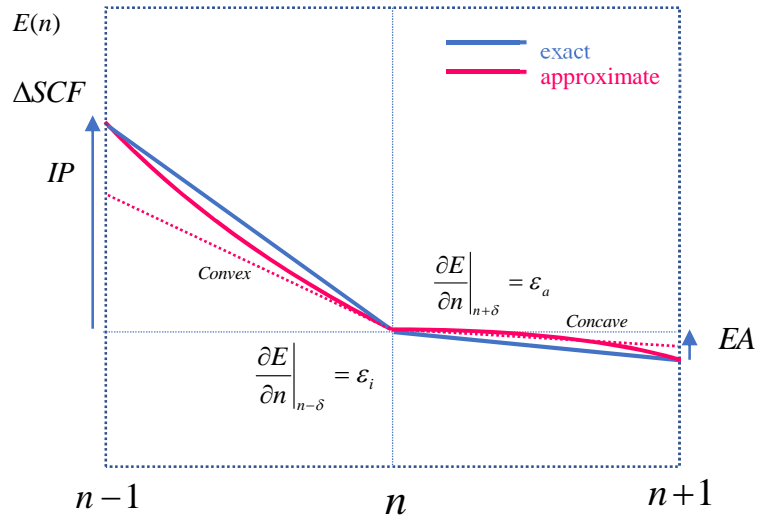
Janak 定理はすべての SCF 法に成り立つ定理である。しかし近似汎関数は Koopmans-type 定理を満たさない。

近似汎関数の欠陥の多くは長距離での電子密度の記述の悪さに起因している。研究代表者らは誤差関数を利用して、2 電子反発積分を短距離積分と長距離積分に分離し、短距離には DFT の汎関数を、長距離には Hartree-Fock 法の積分を利用する hybrid 型の長距離補正 (Long-range Corrected, LC) 汎関数を開発した

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

μ は電子間距離の長距離部分と短距離部分に分けるパラメータである。LC 汎関数は密度汎関数法の適用範囲を大幅に拡張した。

また LC 汎関数は Koopmans-type 定理を満たすことを明らかにした。LC 汎関数では上の図の中性分子とカチオン間のエネルギーがほぼ直線で結ばれる。したがって Janak 定理と組み合わせると、LC 汎関数は高い精度で Koopmans-type 定理を満足する。このため LC を利用した Kohn-Sham 方程式の解を求めれば、軌道エネルギーのみで励起エネルギーを表すことができる。



軌道の占有数 n に対するエネルギー $E(n)$ の変化

閉殻分子の被占軌道 i から空軌道 a への励起 ($i \rightarrow a$) を考えよう。基底状態のエネルギーは通常の制限型 KS 方程式を解いて得られる。軌道 i から電子をイオン化したカチオンは非制限型 (unrestricted) KS 方程式を解いて得られる。たとえば Triplet 励起エネルギーは

$${}^{\text{Triplet}} \Delta E(i \rightarrow a) = \varepsilon_a^\alpha(M^+) - \varepsilon_i(M)$$

で与えられる。 $\varepsilon_a^\alpha(M^+)$ はカチオンの空軌道 a の α -spin の軌道エネルギー、 $\varepsilon_i(M)$ は基底状態である中性分子の被占軌道 i の軌道エネルギーである。

実際の計算は極めて簡単である。まず基底状態を KS-DFT で計算する。次に励起する電子を取り除いたカチオンを unrestricted KS-DFT で計算する。得られたカチオンの空軌道の軌道エネルギーと SOMO とペアをなす空軌道である β -spin の軌道エネルギーの差をとることで singlet, triplet の励起エネルギーが得られる。一旦、軌道 i から電子を除いたカチオンを計算すれば、 i からのすべての 1 電子励起エネルギーを計算することができる。また被占軌道 i は valence でも inner-valence でも core 軌道でもよい。HOMO からの励起だけでなく、HOMO-1、HOMO-2... 軌道からの励起や、内殻電子の励起エネルギーも記述できる。

H₂O, C₂H₄, H₂CO, cyclopentadiene, pyrrole, furan, polyene などの分子の valence, Rydberg 励起エネルギー、また C₂H₄-C₂F₄ の charge transfer 励起エネルギー、(Ar=benzene, toluene, o-xylene, naphthalene, anthracene and various meso substituted anthracenes) から tetracyanoethelene (TCNE) への charge transfer 励起エネルギー、DNA bases の adenine, thymine, cytosine, uracil の valence 励起, core level excitation に応用したが、いずれも良好な結果が得られている。

(2) LC-DFT の様々な化学事象への応用

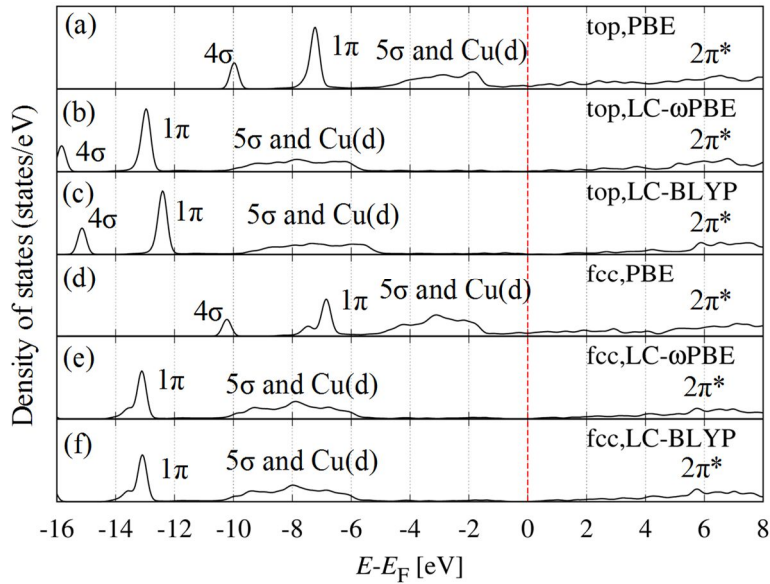
LC-DFT より初めて得られた定量的な軌道エネルギーにもとづき反応軌道論を拡張した「反応軌道エネルギー論」の展開として、溶液反応や錯体反応を含む化学反応の網羅的解析のための反応軌道エネルギーダイアグラムを提案した。高精度計算のため van der Waals (vdW) 汎関数で補正した LC-DFT で計算した。その結果、vdW 力は化学反応における軌道エネルギーの振る舞いに大きく影響すること、vdW 補正を行なうと 70% 以上の反応が電子移動で進行すると判定されることがわかった。結果にもとづき反応軌道エネルギーダイアグラムを作成した結果、反応性軌道は HOMO や LUMO ではないこと、反応は占有反応性軌道を非局在化するように進行すること、非占有反応性軌道は補助的にしか関与しないことがわかった。

また、LC-DFT 計算例のない金属錯体反応への適用性を調べるため、鉄錯体による過酸化水素分解反応の機構解明に LC-DFT を適用した。最近の実験により、この反応は溶液界面で進行すること、OH ラジカルは関与しないことが明らかになっていた。計算の結果、LC-DFT により初めて実験と合致する反応機構を解明することができた。新たな反応機構においては、鉄イオン間の電子移動が先駆となり、OH ラジカルを経由せずに、水素結合ネットワークを介した水素移動で反応が進行する。

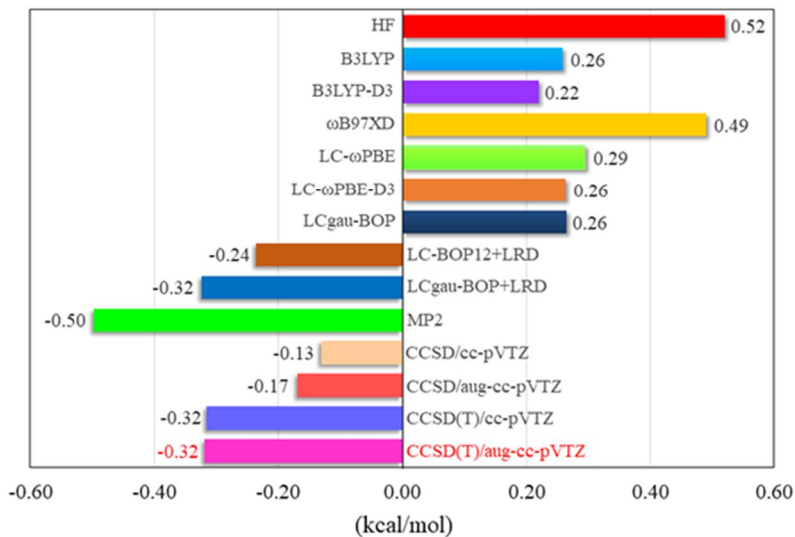
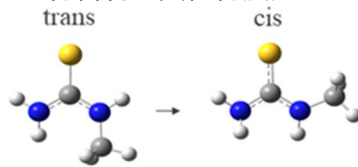
さらに、高精度 LC-DFT 計算が難しいとされてきた金属計算への適用の第一歩として、銀ナノクラスタの基底・励起状態計算も行なった。その結果、この金属クラスタについても LC-DFT は定量的に軌道エネルギーを与えることがわかった。また、LC なしの DFT と似通った励起エネルギーを与えることから、励起エネルギーと軌道エネルギーギャップとの差である電子・正孔間のエキシトン結合が長距離交換に由来し、金属クラスタにおいても非常に大きいことも示せた。

そのほか、LC-DFT 法の確立に向けて様々な応用計算も実施した。以下に 2 つの例を示す。

Cu(111) 面への CO 分子の吸着の問題への応用



LC-DFT による thiourea 化合物の異性化反応



Isomerization reaction energies of methylthiourea calculated using several DFT functionals, MP2, CCSD and CCSD(T)

いずれも LC-DFT 法の有用性を確かめる encouraging な結果が得られた。

以上のように本研究によって LC-DFT 法の更なる発展に向けて重要なさまざまな知見が得られた。特に LC-DFT の solution である KS 軌道、軌道エネルギーの物理的意義を明らかにし、分子の軌道の'reality'を考える重要な示唆を得たことは有意義であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計25件（うち査読付論文 25件 / うち国際共著 8件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Abhijit Boruah, Manash Protim Borpuzari, Yukio Kawashima, Kimihiko Hirao and Rahul Kar	4. 巻 146
2. 論文標題 9. Assessment of Range-separated Functionals in the Presence of Implicit Solvent: Computation of Oxidation Energy, Reduction Energy and Orbital Energy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J.Chem.Phys.	6. 最初と最後の頁 164102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1063/1.4981529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kimihiko Hirao, Bun Chan, Jong-Won Song, Kamala Bhattarai, and Subrata Tewary	4. 巻 41
2. 論文標題 Excitation energies expressed as orbital energies of KS-DFT with LC functionals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J.Comput.Chem.	6. 最初と最後の頁 1368-1383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Dae-Hwan Ahn, Takeshi Sato, Jong-Won Song, and Kimihiko Hirao	4. 巻 123
2. 論文標題 Importance of van der Waals descriptions on accurate isomerization energy calculations of thiourea compounds: LCgau-BOP+LRD method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J.Phys.Chem.A	6. 最初と最後の頁 7034-7041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b04149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kenji Mishima, Masanori Kaneko, Jong-Won Song, Hiroki Kawai, Koichi Yamashita, and Kimihiko Hirao	4. 巻 152
2. 論文標題 Application of Accelerated Long-range Corrected Exchange Functional [LC-DFT(2Gau)] to Periodic Boundary Condition Systems: CO Adsorption on Cu(111) Surface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J.Chem.Phys.	6. 最初と最後の頁 104105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5141919	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Chan, Bun; Kawashima, Yukio; Dawson, William; Katouda, Michio; Nakajima, Takahito; Hirao, Kimihiko	4. 巻 15
2. 論文標題 A Simple Model for Relative Energies of All Fullerenes Reveals the Interplay Between Intrinsic Resonance and Structural Deformation Effects in Medium-Sized Fullerenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J.Chem. Theory and Computat.	6. 最初と最後の頁 7034-7041
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jctc.8b0098	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Edoard Apra, Eric Bylaska, Wibe De Jong, T.Nakajima, K.Hirao et al..	4. 巻 152
2. 論文標題 NWChem: Past, Present, and Future	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J.Chem.Phys.	6. 最初と最後の頁 184102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0004997	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Kobayashi, M. Harada, H. Takakura, K. Ando, Y. Goto, T. Tsuneda, M. Ogawa, and T. Taketsugu	4. 巻 85
2. 論文標題 Theoretical and Experimental Studies on the Near-Infrared Photoreaction Mechanism of a Silicon Phthalocyanine Photoimmunotherapy Dye: Photoinduced Hydrolysis by Radical Anion Generation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.10021/cplu.20200338	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsubara Ryosuke, Ando Akihiro, Hasebe Hayu, Kim Hojin, Tsuneda Takao, Hayashi Masahiko	4. 巻 85
2. 論文標題 Synthesis and Synthetic Application of Chloro- and Bromofuroxans	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5959 ~ 5972
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.0c00326	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 常田貴夫
2. 発表標題 Long-range exchange interactions in DFT and its significance in chemical reactions”
3. 学会等名 “ Interdisciplinary symposium on modern density functional theory (iDFT) ”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 常田貴夫
2. 発表標題 “ Role of metal ion hydration complexes in H2O2 decomposition reactions ”
3. 学会等名 “ International Symposium ‘ Theoretical Design of Materials with Innovative Functions Based on Element Strategy and Relativistic Electronic Theory（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 常田貴夫
2. 発表標題 “ Reactive orbital energy theory and its potentials
3. 学会等名 “ Asia Pacific Conference in Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC8) ”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K.Hirao
2. 発表標題 Recent Advances in LC-DFT
3. 学会等名 “ Asia Pacific Conference in Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC8) ”（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K.Hirao
2. 発表標題 Excitation energies expressed as orbital energies of KS-DFT with LC functionals
3. 学会等名 Asia Pacific Conference in Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 T. Tsuneda, K. Hirao	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Apple Academic Press	5. 総ページ数 43
3. 書名 “Time-Dependent Density Functional Theory” in “Theoretical and Quantum Chemistry at the 21st Century Dawn End (T. Chakraborty, R. Carbo編著)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中嶋 隆人 (nakajima takahito) (10312993)	国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究センター・ チームリーダー (82401)	
研究分担者	常田 貴夫 (tsuneda takao) (20312994)	神戸大学・科学技術イノベーション研究科・特命教授 (14501)	