

# 大規模分子計算に向けた化学理論および 高速計算プログラムの開発

分子構造シミュレーションプロジェクト  
東京大学大学院工学系研究科・常田貴夫

## 1 密度汎関数法

分子の化学現象を理論的に解明するには、多電子間の相互作用である電子相関を十分に取り込んだ電子状態計算をおこなう必要がある。80年代までの計算化学においては、分子の電子状態を決定するための理論として、もっぱら非経験的分子軌道法 (*ab initio* MO 法) が使われてきた。この方法は、分子の分光学的、電磁気学的性質をきわめて高い精度で与えるため、現在では実験結果の裏づけに使われるほどである。しかし、この方法で電子相関を取り込んだ精度の高い化学計算をおこなうには、配置間相互作用法や摂動法など、原子数の 5 乗から 8 乗のオーダーで計算時間のかかるプロセスが必要となる。このため、計算機の発達やプログラムの進歩を考えたも、今世紀の計算化学において重要となる、タンパク質などの数千原子レベルの分子の定量的な化学計算をおこなうのは、この方法では困難をきわめるだろうと予想される。

この問題を解消する方法として 90 年代より急速に広まりをみせてきたのが密度汎関数法 (DFT) [1, 2] である。DFT は、おもに電子相関および交換相互作用を電子密度で表現された一電子ポテンシャルの汎関数 (つまり関数の関数) で近似することにより、計算プロセスを劇的に高速かつ簡単にした画期的な方法である。この方法はもともと固体物性論の分野で開発されてきた方法であるが、ポテンシャル汎関数開発の進歩により、電子相関を取り込んだ分子軌道法と肩を並べるほどの高い精度で分子の化学的性質を与えるにいたっている。そのため、超分子やクラスターなどの固体材料の設計、有機試薬などの設計、タンパク質など生体分子の構造決定や解析など、多岐にわたる研究分野で、広く応用が見込まれている。

## 2 汎関数の開発とパラメータ増大の問題

現在まで、ポテンシャル汎関数はどのように開発されてきたのか? 90 年代に DFT が計算化学の分野に進出する上で重要な役割を果たした汎関数として、1988 年に発表された Becke 交換汎関数と Lee-Yang-Parr 相関汎関数をあげなければならない。これらの汎関数は、電子密度の勾配を導入することで、電子密度のみで表現された局所密度近似 (LDA) 汎関数より計算精度を一ケタから二ケタ高めている。これらの汎関数は、交換積分と混成された汎関数である B3LYP にも組み込まれ、現在最も使われているので、ご存知の向きも多いだろう。それ以外にも実にさまざまな汎関数が開発されてきたが、共通しているのは、(1) 基本的な物理条件をより多く満足することと、(2) 分子の構造決定やエネルギー計算において数値的精度を確保することの 2 点のみを重視していることである。(1) の基本的な物理条件とは、電子相関なり交換相互作用なりの各エネルギー成分が与えるべきふるまいのことであり、多くの汎関数はこれをもとに開発されている。この 2 点を偏重することは、「多種多様な系のエネルギー成分を高い精度で再現する」という当初の目的に照らして考えると、当然なのかもしれない。しかし、このことは、結果的に、汎関数に含まれるパラメータの増大につながってきたのである。このパラメータの増大は、さまざまな問題を引き起こす。例えば、計算されたポテンシャルエネルギー曲面ににせの歪みもたらされることも報告されている。しかし、なにより重大な悪影響は、これが理由で DFT が半経験の域を出ない理論であるとみなされることであろう。最近の傾向として、物理条件を満足するように決められたパラメータはパラメータではないという開き直りとも言える主張がまかり通っている。しかし、フィッティングするのが物理条件であろうが、物性値であろうが、パラメータが導入されると同時に、数値的再現性と引き換えに汎関数の経験性が強まるのは明らかである。

### 3 パラメータを最少まで減らした汎関数

我々は、パラメータを可能な限り減らした汎関数として、Parameter-free (Pfree) 交換汎関数と One-parameter progressive (OP) 相関汎関数を開発した。Pfree 交換汎関数は、Negele-Vautherin の密度行列の運動量に関する展開 [3, 4, 5] にもとづき、パラメータを一切導入せず、物理的な近似のみを使って、解析的に求めた [6]。この汎関数の特徴は、この展開の中心点である Fermi 運動量を各空間座標での運動エネルギー密度で求めていることである。また、OP 相関汎関数は、近い距離にある逆のスピンのもつ電子間のみ反発をもたらすような排除領域 (相関孔) を与える項をもつ Colle-Salvetti 型の相関波動関数 [7] より、パラメータを 1 つしか導入せずに求めた [8]。この汎関数についても、排除領域により仮想的に作り出される相関孔の大きさを、併用する交換汎関数により作り出される交換孔により決定しており、交換孔と相関孔の比に唯一つのパラメータが使われている。以上のように、Pfree 交換および OP 相関汎関数は、それぞれ別のエネルギー成分に依存する部分をもつ。これらの部分が、それぞれのエネルギー成分に対する基本的な物理条件を満たすように設定してみた。

Table 1. 交換汎関数に対する基本的物理条件。

条件	LDA	PW91	PBE	B88	Pfree
負値条件					
三次均一座標スケール条件					
二次不均一座標スケール条件	×	×	×	×	-
一次不均一座標スケール条件	×	×	×	×	-
局所密度近似極限条件					
一般化勾配近似極限条件	-	?	?	×	?
自己相互作用必要条件	×	×	×	×	
長距離漸近相互作用条件	×	×	×	?	×
Lieb-Oxford 束縛条件				×	-

Table 2. 相関汎関数に対する基本的物理条件。

条件	LDA	PW91	PBE	LYP	OP
負値条件		×		×	
三次均一座標スケール条件	×	×		×	
二次不均一座標スケール条件	×		×	×	
一次不均一座標スケール条件	×		×	×	
局所密度近似極限	×	×	×	×	
一般化勾配近似極限	-			×	
自己相互作用必要条件	×	×	×		

Table 1, 2 に交換汎関数および相関汎関数に対する物理的基本条件を挙げ、従来の著名な汎関数を含めて、どの程度条件を満たすのか、比較してみた。Table より、驚くべきことに、Pfree 交換汎関数は、原子核から遠く離れた電子に対する漸近的相互作用条件を除くすべての交換エネルギーに対する基本的な物理条件を、OP 相関汎関数にいたっては、相関エネルギーに対するすべての基本的な物理条件を満たすことがわかる。PW91 や PBE はこれらの物理条件の一部を満たすようにパラメータフィッティングを使って導出された汎関数であるが、これらの汎関数と比較してもより多くの条件を満たしている。このことは、見方をかえれば、Pfree 交換汎関数と OP 相関汎関数を通じて、それぞれ独立に求められた運動・交換・相関のエネルギーに関する基本的な物理条件の間に、横断的な関係が存在することを意味するとも言える [9]。次章でこの横断的関係について、検討してみよう。

## 4 運動・交換・相関エネルギー間を横断する物理関係

運動・交換・相関エネルギー間の横断的な物理関係の意味を明らかにするには、その適用範囲を考えることから始めるのがよい方策だろう。まず、Pfree 交換汎関数が原子核から遠く離れた電子の漸近相互作用条件のみ満足しないことがいったい何を意味するのか考えてみよう。この条件は、実は、自己相互作用する電子にのみ満たされる条件であることがわかっている。自己相互作用する電子とは、同じ軌道に入った逆スピンの電子以外の電子とは相互作用しない孤立した電子を指す [10]。このような電子については、結合性電子とはまったく異なる物理関係がなりたっていることは容易に想像できる。実際、自己相互作用電子に対する密度行列は、軌道間の相互作用がないので、電子密度の平方根の積の形で書くことができる [11]。運動エネルギーは、孤立電子に対する Weizsäcker の運動エネルギーとよばれるもので厳密に与えられる。同スピンの電子間に対電子相関は働かない。そして、交換自己相互作用は、一般的に、Pfree 交換のような一電子近似の汎関数では再現できない。

運動エネルギーに占める Weizsäcker 運動エネルギーの割合は、分子内の電子の自己相互作用性の強さをみる指標とすることができる [11]。この割合が 1 に近いほど自己相互作用性が強いと言える。Fig. 1 に、ホルムアルデヒド分子におけるその割合の分布を示した。白ければ白いほど、割合は 1 に近い。図より、原子核の近傍と遠く離れた電子密度の低い領域、および水素原子の周辺に自己相互作用する電子が集まっていることが見て取れる。このことから、分子内の電子分布を 3 種類に分類できる。すなわち、結合付近のように電子ガスに似た振る舞いをする自由電子領域 (I)、原子核近傍や水素様原子軌道のように軌道性の強い自己相互作用領域 (II)、およびそれらの混合領域 (III) である。Pfree 交換および OP 相関の両汎関数は、電子密度の変化の小さい領域 (I) の相互作用については精度よく取り扱え、運動・交換・相関のエネルギー間の横断的關係を与える。しかし、内殻電子や低密度電子が占める領域 (II) において支配的な相互作用を取り込むことができない。

I、II の各領域における物理的關係性についてまとめたものが、Fig. 2 である。自由電子領域では、Pfree 交換汎関数の運動エネルギー項  $T_\sigma$  と OP 相関汎関数の交換項  $K_\sigma$  を通じて、横断的な物理関係が存在する。一方、自己相互作用領域では、電子密度の平方根の積で表現できる密度行列が形成され、運動エネルギー密度  $\tau_\sigma$  は Weizsäcker 運動エネルギー密度  $\tau_\sigma^W$  に近づき、交換エネルギー密度は原子核から離れた領域で漸近相互作用  $-1/2R$  を再現し、同スピン電子間の対相関エネルギー密度  $\epsilon_c^{\sigma\sigma}$  はゼロになる。このことから、精密な化学計算をするためには、各領域で異なる物理的關係性を再現することが重要であり、汎関数に何らかの補正が必要であることが容易に想像できる。

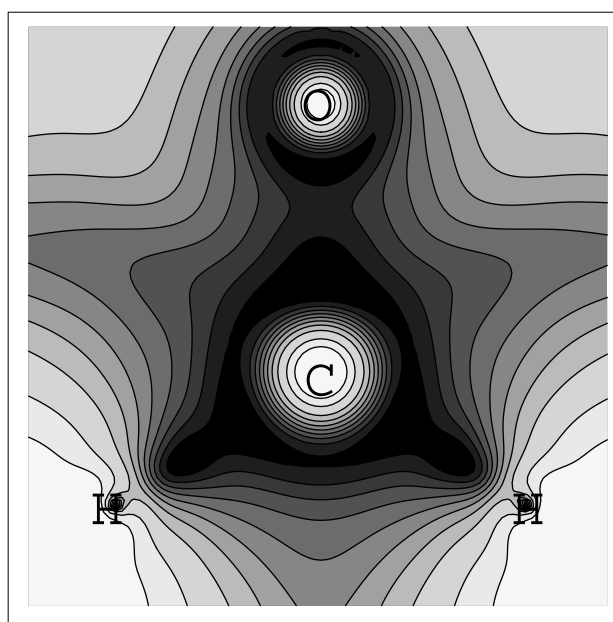


Fig. 1. ホルムアルデヒド分子における自己相互作用領域の分布

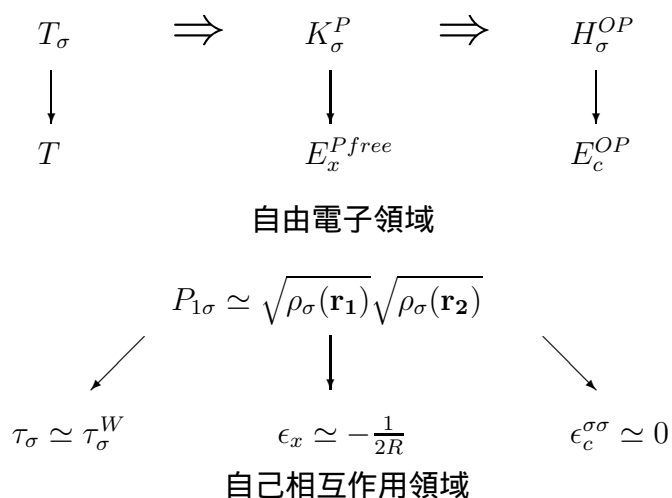


Fig. 2. 各領域で運動・交換・相関エネルギー間に存在する物理関係。

## 5 自己相互作用領域に対する補正法

自己相互作用領域における交換汎関数の誤差は、自己相互作用誤差として DFT のさまざまな問題の原因とされてきた。例えば、DFT は化学反応のエネルギー計算において反応障壁を実測値より数 kcal/mol 低く見積もる傾向をもつが、これは自己相互作用誤差が原因とされている。自己相互作用誤差は、交換汎関数が軌道依存でないため、本来相殺されるべき Coulomb 自己相互作用の効果が残ってしまうための誤差と定義されてきた。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、どれも手間や計算時間がかかりすぎ、いまだ決定的な方法は提案されていない。われわれは、自己相互作用に支配された空間領域における交換汎関数に交換自己相互作用エネルギーを補完する、領域的自己相互作用補正 (RSIC) 法を開発した [12]。

RSIC 法は、従来の SIC 法のような面倒なプロセスなしに、単純に Kohn-Sham 方程式を解くだけで済む非常に簡便な方法である。RSIC 法では、前章の考え方を利用し、全運動エネルギー密度  $\tau_{\sigma}^{total}$  が自己相互作用する電子に対して Weizsäcker 運動エネルギー密度  $\tau_{\sigma}^W = |\nabla\rho_{\sigma}|^2/(4\rho_{\sigma})$  ( $\rho_{\sigma}$  は  $\sigma$  スピン電子密度) に近づく領域を自己相互作用領域として補正する。交換自己相互作用エネルギーとしては、水素様原子の  $1s$  軌道に対する厳密交換自己相互作用エネルギー密度を用いた。自己相互作用領域を切り取るため、分割関数を用いた。分割関数には、 $t_{\sigma} = \tau_{\sigma}^W/\tau_{\sigma}^{total}$  に関して、 $a$  を境界に 2 つの領域にスムーズに分割するような関数を用いた。

RSIC 法をさまざまな化学反応の反応障壁エネルギー計算に適用した。Table 3 より、RSIC 法の反応障壁エネルギー値 (RSIC-BOP) は、補正前 (BOP) と比べて明らかに改善していることがわかる。RSIC 法は、厳密交換自己相互作用エネルギー密度が  $1/R$  ( $R$  は原子核からの距離) に依存するため、 $R \rightarrow 0$  付近で cusp の問題をもつ Gauss 型基底関数と相性が悪いが、B2 以上の大きな基底を使うと定値に収束することが Table より見て取れる。ちなみに、汎関数を軌道依存にして誤差を取り除く従来の SIC 法では、遷移状態構造を決定すること自体が一般的に困難である。この結果より、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再現性の問題にあることを確認できた。十分改善しなかった反応系に関しては、反応、遷移状態の多配置性の違いが大きいと考えられる。

Table 3. 反応障壁エネルギー計算 (kcal/mol), cc-pVDZ (B1), 6-311++G(2d,2p) (B2)、TZ-ANO 基底 (B3)。96x24x48 点グリッド。零点振動補正済み。

Reactions	RSIC-BOP						Expt.
	BOP	BLYP	B3LYP	B1	B2	B3	
$\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	—	—	1.9	1.6	6.0	6.0	5.3
$\text{F} + \text{HF} \rightarrow \text{FH} + \text{F}$	-4.1	-6.3	4.7	-1.6	2.7	2.7	17.5 (QSDCI)
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-8.2	-9.7	-2.6	-4.4	4.3	4.7	2.6
$\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	73.4	73.4	79.2	76.8	82.2	82.2	79.2
$\text{HC(OH)CHC(O)H} \rightarrow \text{HC(O)CHC(OH)H}$	2.0	2.0	2.9	4.0	2.2	2.0	4.1
$1,2,4,5\text{-C}_2\text{N}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{HCN}$	32.2	32.9	45.6	31.1	34.6	34.6	51.8

## 6 長距離相互作用領域に対する補正法

### 6.1 交換汎関数に対する長距離補正法

ところで、Fig. 1におけるグレーの領域、つまり混合領域はどういう領域なのだろうか？この領域の密度行列を考えてみると、自由電子領域のように一電子密度と密度勾配で表現できるわけではなく、また、自己相互作用領域のように、二電子の電子密度の平方根の掛け合わせで表現できるわけでもない。その中間、つまり、長距離二電子間相互作用が大きい領域であると言える。従来の汎関数は、一電子近似されているので、この二電子間の長距離相互作用は十分取り込めていない。われわれは、この長距離相互作用の欠如が、DFTのさまざまな問題の原因となっていると考え、一般化勾配近似 (GGA) 交換汎関数に対する長距離補正 (LC) 法を開発した [13]。この方法で補正される空間領域には、長距離相互作用領域のみならず自己相互作用領域の一部 (原子核から遠い領域) も含まれる。

LC法においては、二電子演算子  $1/r_{ij}$  を誤差関数を用いて、交換相互作用を短距離成分と長距離成分に分割し、長距離成分には誤差関数つき交換積分、短距離成分には誤差関数を用いて再導出した交換汎関数を用いる。従来のGGA交換汎関数は一次密度行列と対応関係がなく、上式を適用することはできない。この問題を解決するため、GGA交換汎関数をFermi運動量に関連付け、一次密度行列を構築した。この運動量を使うと、交換エネルギーはGGA交換汎関数に等しくなる。

DFTは、二次摂動 (MP2) 法などの *ab initio* 分子軌道法と異なり、 $\pi$  共役系分子の分子軸方向の分極率を大きく過大評価し、鎖状オリゴマーの超分極率を発散させることが分かっている [14]。これらの問題は交換汎関数が長距離相互作用を取り込んでいないためであるとされてきた。われわれは、この考察を裏付けるため、 $\pi$  共役系分子であるオリゴアセチレン ( $C_{12}H_{14}$ 、 $C_{20}H_{22}$ 、 $C_{32}H_{34}$ ) の分極率計算にLC法を適用した。パラメータ  $\mu$  には遷移金属の計算で実験値との一致が最も良かった0.4を用いた。比較のために、*ab initio* 分子軌道法の非制限Hartree-Fock (UHF) 法およびMP2法による計算も行った。分極率の計算には有限場法を用いた。分極率の基底関数依存性を調べるため、UHF、BOP、MP2の計算では6-31Gと6-311G\*の2種類の基底関数を用いた。LC法はBOPに適用した (LC-BOP)。

Table 4. オリゴアセチレンの分子軸方向の分極率の計算値 (原子単位  $1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1} = 0.14818 \text{ \AA}^3$ )。

Molecule	UHF	MP2	S-null	B-null	BOP	LC-BOP	POP	B3LYP
$C_{12}H_{14}$	527	450	669	666	661	537	659	614
$C_{20}H_{22}$	1371	1125	2142	2129	2114	1423	2113	1863
$C_{32}H_{34}$	2800	—	5930	5887	5811	2994	5814	4657

Table 4にオリゴアセチレン分子の分極率計算値を載せた。Tableより、従来の交換・相関汎関数はUHFと比較して分極率を過大評価すること、交換汎関数の密度勾配補正は分極率計算にはそれほど重要ではないこと、相関汎関数は分極率にほとんど影響しないこと、が分かる。MP2法はUHF法の分極率を大きく下げ、B3LYP法は純粋汎関数とUHF法の大体中間の値を算出する。注目すべきは、LC-BOPが、はるかにUHF法に近い値を算出することである。すなわち、長距離相互作用補正法は従来の交換汎関数の過大評価の傾向を改善する。その原因としては、従来の交換汎関数では取り込むことができなかった隣接C原子上の $\pi$ 軌道同士の相互作用が長距離補正によって取り込まれたことが考えられる。実際、混成DFTでは、HF交換積分の寄与を80%も取り込まないとUHFと同様の結果が得られない。一方、 $C_{12}H_{14}$ について、LC-BOPの取り込んだHF交換積分からのエネルギーの寄与は20%程度である。このことから、交換汎関数に含まれていない長距離交換相互作用が $\pi$ 共役系の分極率に大きく影響することが確かめられた。

## 6.2 密度汎関数法による van der Waals 結合の再現

DFT が抱える最大の問題点の一つとして、van der Waals (vdW) 結合を定量的に再現できないことが挙げられる。実際、従来の DFT 計算において用いられている汎関数は、vdW 相互作用を考慮に入れて開発されていない。とりわけ大規模分子計算においては、vdW 力が分子構造決定において支配的な要因の一つであるので、DFT への vdW 相互作用の取り込みは急務であると言える。DFT に vdW 相互作用を取り込むために、DFT に摂動論を導入する方法など、さまざまな試みがなされてきたが、最も一般的かつ有効な方法として vdW 汎関数を開発することが挙げられる。現在まで多種多様な vdW 汎関数が開発されており、vdW 係数  $C_6$  を、vdW 相互作用を取り込んでいる高精度 *ab initio* 分子軌道法なみに再現する汎関数も提案されている。しかし、問題なのは、従来の交換汎関数にこの vdW 汎関数を単純に足し合わせても、例えば希ガス二量体のポテンシャル曲線を精密に再現できないことである。われわれは、vdW 結合が電子間の vdW 相互作用と長距離交換相互作用とのバランスにより形成されていると考えられることから、問題の原因は、交換汎関数に長距離相互作用が欠如していることにあると推測した。この推測にもとづき、LC 法を vdW 汎関数と組み合わせ、vdW 結合の高精度計算を試みた [15]。vdW 汎関数としては、分離した均一電子ガスでも長距離原子間でも物理的に正しい振る舞いを与える Andersson らの汎関数 (ALL) [16] を用いた。電子間距離が小さい領域に関しては damping factor を用いた。この方法を希ガス二量体の解離ポテンシャル計算に適用した。

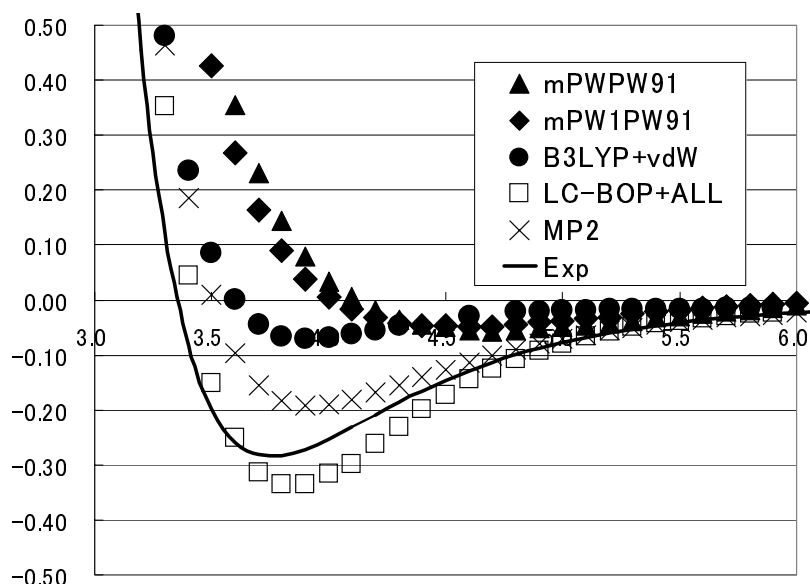


Fig. 3.  $\text{Ar}_2$  の van der Waals 結合の解離ポテンシャルエネルギー曲線。横軸はÅ、縦軸は kcal/mol。

Fig. 3 に、LC-BOP + ALL 法により計算された  $\text{Ar}_2$  の解離ポテンシャルエネルギー曲線を実験による予想曲線 (Expt.)、vdW 相互作用を取り込んでいる MP2 法、および従来 vdW 計算においてもっとも精密であるとされてきた DFT 計算による曲線 (mPWPW91、mPW1PW91、B3LYP+vdW) と比較した。Figure より、ポテンシャルの再現性が飛躍的に向上していることが分かる。とくに vdW 結合力に関しては、劇的に改善していることが見て取れる。このことから、vdW 結合を DFT により再現するためには、交換汎関数に長距離相互作用補正を加え、vdW 相互作用を与える汎関数と組み合わせることが必要であることが明らかになった。

### 6.3 時間依存密度汎関数法による励起エネルギー、振動子強度計算の改善

時間依存 DFT (TDDFT) は、分子の励起エネルギーを精密に再現する高速かつ簡便な方法として、現在広く利用されているが、従来の TDDFT は Rydberg 励起エネルギー、振動子強度、および電荷移動励起エネルギーを過小評価するという問題を抱えてきた。本研究者は、この問題も交換汎関数の長距離相互作用の欠如に起因していると考え、LC 法を TDDFT に適用した [17]。まず、典型的分子 ( $N_2$ 、 $CO$ 、 $H_2CO$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_6H_6$ ) の励起エネルギー計算を行なった。LC 法は BOP 汎関数に適用した。平均絶対誤差を Table 5 に図示した。

Table 5. 時間依存密度汎関数法による励起エネルギー計算値の平均絶対誤差 (eV)。

Molecule		LC-BOP	BOP	AC-BOP	LBOP	B3LYP	LDA	SAC-CI
$N_2$	Valence	0.36	0.40	0.27	1.48	0.54	0.27	0.33
	Rydberg	0.90	2.37	0.84	0.43	1.30	2.04	0.25
	Total	0.54	1.06	0.46	1.13	0.79	0.86	0.30
$CO$	Valence	0.19	0.28	0.17	1.02	0.36	0.16	0.26
	Rydberg	0.75	2.06	0.79	0.42	1.16	1.79	0.27
	Total	0.47	1.17	0.48	0.72	0.76	0.97	0.27
$H_2CO$	Valence	0.25	0.59	0.24	0.52	0.26	0.69	0.45
	Rydberg	0.47	1.66	0.59	0.07	0.84	1.42	0.13
	Total	0.40	1.30	0.47	0.22	0.64	1.18	0.24
$C_2H_4$	Valence	0.30	0.47	0.24	1.52	0.47	0.47	0.11
	Rydberg	0.18	1.41	0.58	0.69	0.92	0.99	0.17
	Total	0.20	1.28	0.53	0.80	0.85	0.91	0.16
$C_6H_6$	Valence	0.21	0.28	0.24	0.84	0.26	0.32	0.35
	Rydberg	0.24	1.01	0.88	0.35	0.56	0.53	0.15
	Total	0.23	0.74	0.64	0.53	0.44	0.45	0.22

Table より、LC-BOP を用いた TDDFT は 1eV 以下の誤差の精密な Rydberg 励起エネルギーを与え、2 から 3eV の誤差をもつ BOP から明確に改善していることが分かる。その際、valence 励起エネルギーの精度はほとんど損なわれていない。比較として、BOP 汎関数に Tozer-Handy の AC 法 (AC-BOP) [18]、van Leeuwen-Baerends の LB 法 [19](LBOP) を適用した計算を行なった。その結果、AC-BOP は LC-BOP と同等の結果を与えたが、LBOP は Rydberg 励起エネルギーは大きく改善するが、valence 励起エネルギーを大きく過小評価する傾向にあることが分かった。混成 B3LYP 汎関数を使った計算も行なったが、valence、Rydberg 励起ともに LC-BOP よりは明らかに劣る結果が得られた。

続いて、同じ分子の励起状態について振動子強度の計算を行なった結果を Table 6 に示す。

Table 6. 時間依存密度汎関数法による振動子強度計算値 ( $\times 10^{-2}$ )。

Molecule	State	LC-BOP	BOP	AC-BOP	LBOP	B3LYP	LDA	SAC-CI	Exp.
$N_2$	$^1\Pi_u$	11.05	0.28	2.02	4.18	1.33	0.43	8.14	24.3
	$^1\Sigma_u^+$	24.06	0.69	6.07	3.60	3.84	0.98	15.67	27.9
$CO$	$^1\Pi$	19.76	8.66	6.68	5.97	11.24	8.83	9.63	17.6
$H_2CO$	$^1B_2$	2.19	1.68	1.02	3.02	2.71	2.26	1.88	4.13,2.8,3.8,3.2
	$^1A_1$	6.94	2.11	2.62	1.80	3.64	2.58	4.26	6.05,3.2,3.8 $\pm$ 0.4,3.6
	$^1B_2$	6.50	1.75	2.42	2.23	2.32	1.56	2.95	2.81,1.7,1.7 $\pm$ 0.2,1.9
$C_2H_4$	$^1B_{3u}$	12.85	3.49	4.77	5.08	6.75	4.98	8.20	4.00
	$^1B_{1u}$	73.85	12.85	24.41	32.38	34.67	21.56	40.65	29.00
$C_6H_6$	$^1E_{1u}$	134.02	49.71	48.59	53.48	58.31	28.64	103.05	120,88,86,90.0,95.3

Table より、BOP が 1, 2 桁、振動子強度を過小評価するのに対し、LC-BOP は実験値と同じ桁の振動子強度を回復していることが分かる。*Ab initio* SAC-CI 法の結果と比較すると、LC-BOP は一つを除くすべての分子に対して、同じ振動子強度の順序を与えていることが分かる。AC-BOP も BOP よりわずかに正確な振動子強度を与えているが、その順序は SAC-CI の結果と 3 つの場合について異なる。LBOP と B3LYP も BOP よりわずかに正確な振動子強度を与えるが、順序はかなり異なる。

最後に、LC-BOP をエチレン-テトラフルオロエチレン二量体の電荷移動励起エネルギー計算に適用した。Dreuwらは、TDDFT による電荷移動励起エネルギーが、長距離分子間において正しい漸近的振る舞いを与えるべきであることを提案した。また、AC 法などの従来の漸近補正法を使っても、電荷移動励起の漸近的振る舞いは再現されないことも指摘した。Fig. 4 に TDDFT による電荷移動励起エネルギーの計算結果を示す。

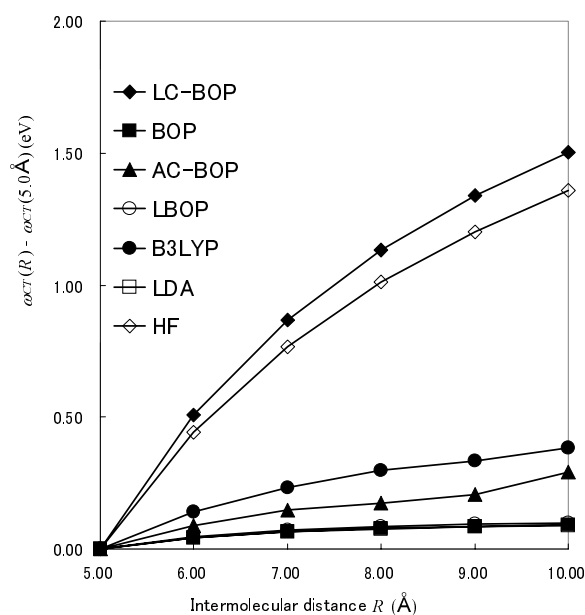


Fig. 4. 最低電荷移動励起エネルギー計算値。ただし、各方法で  $R=5.0\text{\AA}$  での値をゼロと置いた。

Figure より、AC-BOP や LBOP と異なり、LC-BOP は電荷移動励起エネルギーの漸近的振る舞いを改善していることが分かる。B3LYP も部分的にこの振る舞いを回復しているが、その改善の度合いは Hartree-Fock 交換積分の混成率と比例している。以上の結果より、純粋汎関数を使った場合の TDDFT 計算における問題の原因は、従来考えられてきたような交換汎関数が原子核から遠く離れた領域での漸近的振る舞いを再現しないことよりむしろ、交換汎関数が長距離軌道間相互作用を十分に取り込んでいないことにあることが推測される。



## 7 量子化学計算ソフトウェア *UTChem*

以上、DFT に関してこれまで開発してきた理論について述べてきたが、これらの理論はすべて、われわれが現在開発している国内初の本格的量子化学計算ソフトウェア、*UTChem*[20] に搭載済みか搭載予定である。*UTChem* は、数千原子系の高速・高精度計算を目標に東京大学工学部の平尾研究室を中心として開発されている量子化学プログラムパッケージであり、平成 15 年 12 月に公開された。*UTChem* の最大の特長は、原子積分の高速計算にあり、非縮約型の Gauss 基底関数を使う場合、世界最速である。DFT により大規模分子計算を行なう場合、この積分計算がボトルネックとなるので、その高速性による恩恵は大きい。また、このプログラムにおいては、計算コードが並列化されており、一部のプログラムでは超並列化も達成している。また、Fig. 5 に示すような GUI 画面が完成しており、ユーザーフレンドリーでもある。

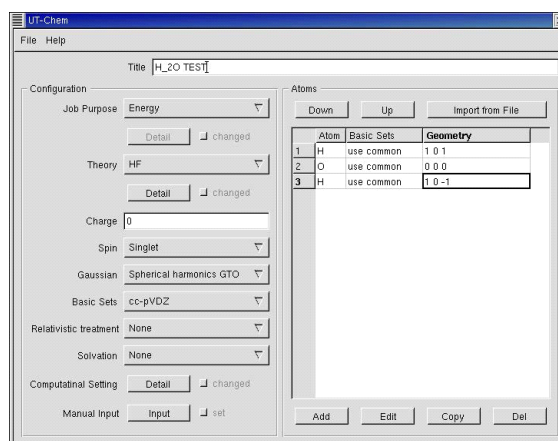


Fig. 5. *UTChem* の GUI 画面。

*UTChem* においては、他にも現時点で MCQDPT 法、CASVB 法などの多参照分子軌道法や 3 次 Douglas-Kroll 法や 4 成分の Dirac-Fock 法などの相対論的理論も使え、理論間のコラボレーションも期待できる。

現在公開されているか、近々公開予定の *UTChem* の DFT 部分の特長は以下の通りである。

1. 局所、非局所、混成など多種多様な交換相関汎関数が使えること。
  - (a) 交換汎関数：Slater(Dirac), Becke88, PW91, PBE, G96, PF-TFW, OPTX
  - (b) 相関汎関数：VWN5, Perdew86, LYP, PW91, OP
  - (c) 混成汎関数：B3LYP, BH and HLYP
2. 長距離補正 (LC) 法が導入されている。
3. さまざまな線形スケールリング法が搭載されている。
  - (a) Johnson の線形スケールリング法が搭載されている。数値計算は、適用する Gauss 型基底関数が無視できない値を算出するグリッドのみについて計算される。また、スクリーニング法がグリッドの重率やループに関して実行される。
  - (b) グリッド点に関して Stratmann-Scuseria-Frisch の重率およびマイクロバッチ法が使われる。
  - (c) スクリーニング法が Fock 行列要素や電子密度に関して実行される。
4. 計算プロセスは一般化縮約 Gauss 型基底関数について最適化されている。
5. グリッドのデータはメモリ上に記憶される。

## 参考文献

- [1] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [2] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990).
- [3] J. W. Negele and D. Vautherin, *Phys. Rev. C* **5**, 1472 (1972).
- [4] R. M. Koehl, G. K. Odom, and G. E. Scuseria, *Mol. Phys.* **87**, 835 (1996).
- [5] T. V. Voorhis and G. E. Scuseria, *Mol. Phys.* **92**, 601 (1997).
- [6] T. Tsuneda and K. Hirao, *Phys. Rev. B* **62**, 15527 (2000).
- [7] R. Colle and O. Salvetti, *Theoret. Chim. Acta* **37**, 329 (1975).
- [8] T. Tsuneda, T. Suzumura and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **110**, 10664 (1999).
- [9] T. Tsuneda, M. Kamiya, N. Morinaga and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **114**, 6505 (2001).
- [10] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048, 1981.
- [11] T. Tsuneda and K. Hirao, in *Reviews in modern quantum chemistry: A celebration of the contributions of R. G. Parr*, Ed. K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002), in press.
- [12] T. Tsuneda, M. Kamiya and K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1592 (2003).
- [13] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3540 (2001).
- [14] B. Champagne, E. A. Perpete, S. J. A. van Gisbergen, E.-J. Baerends, J. G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10489 (1998).
- [15] M. Kamiya, T. Tsuneda and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6010 (2002).
- [16] Y. Andersson, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 102 (1996).
- [17] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, submitted.
- [18] D. J. Tozer and N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10180 (1998).
- [19] R. van Leeuwen and E. J. Baerends, *Phys. Rev. A*, **49**, 2421 (1994).
- [20] T. Yanai, H. Nakano, T. Nakajima, T. Tsuneda, S. Hirata, Y. Kawashima, Y. Nakao, M. Kamiya, H. Sekino, and K. Hirao, *Computational Science -ICCS 2003, Lecture Notes in Computer Scienc (Springer)*, 84 (2003).