

Colle-Salvetti型電子-核相関汎関数を用いたNOMO/DFT法の数値検証

(早大先進理工) 今村穰、塚本泰弘、桐生大義、中井浩巳

【序】当研究室では Born-Oppenheimer(BO)近似に基づかない電子と原子核の波動関数を同時に求める *ab initio* NOMO 法の開発を行ってきた[1-6]。これまで、1 体近似に基づいた NOMO/HF 法[1]、更に多体効果を考慮した NOMO/MBPT、CC 法[2]を開発し、定量的に優れた non-BO 理論の開発に成功した。また、振動運動から並進・回転運動の分離した TRF-NOMO/HF 法[3,4]、TRF-NOMO/MP2[5]の開発にも成功した。しかし、これらのアプローチでは計算コストがかかるため、巨大系などに適用するのが困難と考えられ、低コストで高精度な結果を与える手法の開発が必要である。そこで、本研究では、電子状態計算で低コスト、高精度な結果を与える密度汎関数理論(DFT)を NOMO 法に拡張し、その計算精度の検討を行なう。具体的には、電子-電子相関の記述によく用いられる Colle-Salvetti (CS)型相関因子[7]に基づく核-電子相関エネルギー[6,8]を構築し、それを用いた NOMO/DFT 法を開発する。

【理論】NOMO/DFT法において、BO近似で必要な電子-電子相関だけでなく、核-電子相関、核-核相関を考慮する必要がある。しかし、核-電子相関、核-核相関を考慮可能な汎関数は提案されてきてなかった。最近、我々の研究室などでColle-Salvetti (CS)型相関因子に基づく核-電子相関汎関数[6,8]が提案された。その汎関数 $\Delta E_{\text{en}}^{\text{SF}}$ の具体的な表現は、以下のようになる。

$$\Delta E_{\text{en}}^{\text{SF}} = \int d\mathbf{R} \rho_n(\mathbf{R}) \rho_e(\mathbf{R}) \frac{\pi Z^2 [(24 + (-9 + 2\sqrt{2})\pi)Z + 4(-4 + \pi)\sqrt{\pi\beta}]}{2\beta^2 (\sqrt{\pi\beta} - 2Z)^2} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_n(\mathbf{R})$ と $\rho_e(\mathbf{r})$ は、それぞれ電子、原子核の密度を表す。また、

$$\beta(\mathbf{R}) = q\rho_e(\mathbf{R})^{1/3} \quad (2)$$

は、相関長の逆数を表し、 q はパラメータである。このエネルギー表現の分母は特異点がある。そこで、その分母を指数関数の形に近似した以下のエネルギー表現を提案した。

$$\Delta E_{\text{en}}^{\text{NSF}} = \int d\mathbf{R} \rho_n(\mathbf{R}) \rho_e(\mathbf{R}) \frac{Z^2 [(24 + (-9 + 2\sqrt{2})\pi)Z + 4(-4 + \pi)\sqrt{\pi\beta}]}{2\beta^4 \exp\left[\frac{4Z(Z - \sqrt{\pi\beta})}{\pi\beta^2}\right]} \quad (3)$$

本研究では、この non-singular form (NSF)のエネルギー表現を用いる。このエネルギーに関する核の軌道に対するポテンシャルは、以下のようになる。

$$\frac{d\Delta E_{\text{en}}^{\text{NSF}}}{d\rho_n} = \rho_e(\mathbf{R}) \frac{Z^2 [(24 + (-9 + 2\sqrt{2})\pi)Z + 4(-4 + \pi)\sqrt{\pi\beta}]}{2\beta^4 \exp\left[\frac{4Z(Z - \sqrt{\pi\beta})}{\pi\beta^2}\right]} \quad (4)$$

電子の軌道に対するポテンシャルは、鎖則を用いると以下のようになる。

$$\frac{d\Delta E_{\text{en}}^{\text{NSF}}}{d\rho_e} = \rho_n(\mathbf{R}) \frac{Z^2[(24 + (-9 + 2\sqrt{2})\pi)Z + 4(-4 + \pi)\sqrt{\pi}\beta]}{2\beta^4 \exp\left[\frac{4Z(Z - \sqrt{\pi}\beta)}{\pi\beta^2}\right]} + \frac{\partial\Delta E_{\text{en}}^{\text{NSF}}}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial\rho_e} \quad (5)$$

$$\frac{\partial\Delta E_{\text{en}}^{\text{NSF}}}{\partial\beta} = 2\rho_e(\mathbf{R})\rho_n(\mathbf{R}) \left(\pi\beta^7 \exp\left[\frac{4Z(Z - \sqrt{\pi}\beta)}{\pi\beta^2}\right] \right)^*$$

$$Z^2[2(24 + (-9 + 2\sqrt{2})\pi)Z^3 + (-56 + (17 - 2\sqrt{2})\pi)\sqrt{\pi}\beta Z^2 + (-8 + (5 - 2\sqrt{2})\pi)\pi\beta^2 Z - 3(-4 + \pi)\pi^{3/2}\beta^3]$$

(6)

これらのエネルギー、ポテンシャルは、すべて数値グリッドを用いて評価する。これらのポテンシャルをプログラムに実装し、SCF 計算を行った。核-核相関に関しては、寄与が小さいと以前の研究[5]から示されているため考慮しなかった。電子-電子相関に関しては、BO 近似に基づく計算において精度の高い結果を与える B3LYP 交換相関汎関数を用いた。

【結果と考察】パラメータ q は、NOMO 法のエネルギーが、BO 近似に基づく B3LYP 汎関数を用いた場合の原子のエネルギー E^{B3LYP} を再現するように決定した。得られた結果を Table 1 に載せた。原子が重くなるにつれて q の値が大きくなる傾向がわかった。次に、そのパラメータを用いた NOMO/DFT 法を small G2 セットに適用し、精度の検討を行なう。具体的には、BO 近似に基づく B3LYP の全エネルギー E^{B3LYP} + 零点エネルギー E_{ZPE} と NOMO/DFT 法のエネルギーを比較することで精度の検証を行う。 E_{ZPE} は、6-31G(2df,p)で得られた振動数に、スケールリングファクター $f = 0.9854$ を用いて求めた。基底関数として、電子に cc-pVTZ、原子核に 7s7p7d を用いた。

Table 1

Optimized q values.

H	4.9448
He	5.6499
Li	6.0058
Be	6.1507
B	6.2945
C	6.3504
N	6.4816
O	6.5981
F	6.7613
Ne	6.8035
Na	6.9299
Mg	6.9528
Al	7.0679
Si	7.0997
P	7.2043
S	7.2329
Cl	7.3277
Ar	7.4727

得られた結果の統計データを Table2 に示した。平均誤差(MD)、平均絶対値誤差(MAD)は-7.4, 7.5 mhartree となり、非常に精度の高い結果を得ることに成功した。最大誤差(max Deviation)は、それぞれ 1.2, -28.9 mhartree となった。これらの検証より、NOMO/DFT 法が、低コストで精度の高い結果を与える手法であることがわかった。

Table2

Statistical data for the small G2 set in mhartree.

G2 total	Error (Molecule)
MAD	7.5
MD	-7.4
Max. Deviation(+)	1.2 (CH)
Max. Deviation(-)	-28.9 (C ₂ H ₆)

[1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, Chem. Phys. Lett., 290 (1998) 437.

[2] H. Nakai, K. Sodeyama, J. Chem. Phys., 118 (2003) 1119.

[3] H. Nakai, Int. J. Quantum Chem., 86 (2002) 511.

[4] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, J. Chem. Phys., 122 (2005) 164101.

[5] M.Hoshino, H.Nakai, J. Chem. Phys., 124 (2006)194110.

[6] Y. Imamura, H. Kiryu, H. Nakai, J. Comput. Chem., submitted.

[7] R. Colle, O. Salvetti, Theor. Chem. Acta., 37 (1975) 329.

[8] Udagawa, M. Tachikawa, J. Chem. Phys., 125 (2006) 24410.