

密度汎関数法(DFT)に対するエネルギー密度解析(EDA)の改良

(早大先進理工) ○菊池 那明, 中井 浩巳

【序】電子状態理論計算に対する優れた解析手法の開発は、その結果からより多くの化学的理解を得るために重要である。Mulliken の電子密度解析(MPA)[1]は分子内の電子を構成原子ごとに分割し、原子価状態などを解析する方法として非常に広く用いられている。当研究室では、密度汎関数法(DFT)により得られた全エネルギーを構成原子ごとに分割する解析手法、エネルギー密度解析: Energy Density Analysis (EDA)[2]を開発し、多くの成果を挙げてきた。

開発された当初の文献[2]に掲載されている EDA では、DFT の交換-相関汎関数を用いて計算されたエネルギーの項(E_{XC})は Becke の空間分割関数[3]を利用し、その他の項は MPA の類推を用いて、それぞれ分割している。この混在を解消する方法の一つとして、当研究室ではエネルギーの全項を Becke の空間分割関数を用いて分割する方法(Grid-EDA)[4]を開発した。一方、本研究では E_{XC} に対して MPA の類推を応用した新しい分割方法を提案し、エネルギーの全項を MPA の類推を用いて分割する解析手法を開発した。

【理論】EDA を用いて分割された構成原子ごとのエネルギー（ここではエネルギー密度と呼ぶ）の和は、分子の全エネルギーと一致する。すなわち、

$$E_{\text{Total}} = \sum_A E^A \quad (1)$$

文献[2]の方法では、エネルギー密度は次の構成要素から成り立つ。

$$E^A(\text{Mull/Grid}) = T^A(\text{Mull}) + E_{\text{Ne}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{ee}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{NN}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{XC}}^A(\text{Grid}) \quad (2)$$

一方本研究では E_{XC} に対する分割方法のみが異なり、次の表式となる。

$$E^A(\text{Mull}) = T^A(\text{Mull}) + E_{\text{Ne}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{ee}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{NN}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull}) + E_{\text{XC}}^A(\text{Mull}) \quad (3)$$

ここで $E_{\text{XC}}^A(\text{Grid})$ 、 $E_{\text{XC}}^A(\text{Mull})$ はそれぞれ以下である。

$$E_{\text{XC}}^A(\text{Grid}) = \sum_g^{\text{grid}} \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) \varepsilon_{\text{XC}}(\mathbf{r}_g) \rho(\mathbf{r}_g) \quad (4)$$

$$E_{\text{XC}}^A(\text{Mull}) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_B \sum_g^{\text{grid}} \omega_g p_B(\mathbf{r}_g) \varepsilon_{\text{XC}}(\mathbf{r}_g) \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_g) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_g) \quad (5)$$

本研究では式(5)の分割法 $E_{\text{XC}}^A(\text{Mull})$ を開発し、GAMESS に implement した。

【結果と考察】 H_2O 、 NaCl 両分子に対する、電子密度解析と EDA の結果を表 1 に示す。計算レベルは B3LYP/6-31G(d,p) である。括弧内に、構成原子の電荷とエネルギー密度変化

$$\Delta q = q_{\text{Total}}(A) - q^A, \quad \Delta E = E_{\text{Total}}(A) - E^A \quad (6)$$

Table 1. EDA to H₂O and NaCl. Atomic energies are shown in hartree. Populations are also shown. Δq and ΔE (in kcal/mol) are shown in parentheses.

	Atomic Population		Atomic Energy	
	$q^A(\text{Mull})$	$q^A(\text{Grid})$	$E^A(\text{Mull})$	$E^A(\text{Mull/Grid})$
H ₂ O				
H	0.69 (0.31)	0.89 (0.11)	-0.511 (8.8)	-0.679 (114.2)
O	8.61 (-0.61)	8.22 (-0.22)	-75.361 (206.7)	-75.025 (-4.0)
NaCl				
Na	10.44 (0.56)	11.14 (-0.14)	-162.210 (-17.4)	-162.363 (78.0)
Cl	17.56 (-0.56)	16.86 (0.14)	-460.242 (107.5)	-460.090 (12.0)

を示す。H₂Oにおける電荷は、 $\Delta q^A(\text{Mull})$ の方が $\Delta q^A(\text{Grid})$ より大きな分極となっている。NaClでは、 $\Delta q^A(\text{Mull})$ はNa^{δ+}-Cl^{δ-}という化学的直感に合う結果を与えるのに対して、 $\Delta q^A(\text{Grid})$ は逆の結果となっている。このような挙動は、空間分割関数による分割では電子数に関係なく同じ空間領域が用いられているためと思われる。

$E^A(\text{Mull/Grid})$ と $E^A(\text{Mull})$ の計算結果は、水素を除いて1%以下の相違しかない。しかし、その差は0.2 hartree前後であり、化学において重要なエネルギー差を議論する際には大いに問題になると予想される。実際、エネルギー密度変化 $\Delta E^A(\text{Mull/Grid})$ と $\Delta E^A(\text{Mull})$ を比較すると、値に大きな隔たりが見られると同時に、両者において符号さえ異なる場合も見られる。

$\Delta E^A(\text{Mull})$ と $\Delta E^A(\text{Mull/Grid})$ の差異は、式(2),(3)より $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Mull})$ と $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Grid})$ のみに起因することがわかる。そこで、small G2 test setに対する交換相関エネルギー密度変化を計算し、 $\Delta E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull})$ と $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Mull})$ との相関を図1に、 $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Grid})$ との相関を図2に、それぞれ示した。図1より、 $\Delta E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull})$ と $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Mull})$ の間には正の相関の存在が示唆される。DFTにおいては E_{HFX} と E_{XC} がほぼ対応するため、この結果は興味深い。縦軸と横軸のスケールの違いはB3LYP汎関数における係数の違いに対応すると推定される。図2では $\Delta E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull})$ と $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Grid})$ の間には明確ではないが負の相関が見られる。これは、 E_{HFX} が大きいほど E_{XC} が小さくなるという非物理的な挙動を意味し、それぞれに異なる分割法が用いられることによると考えられる。

以上の結果から、高精度にエネルギーの差異を議論する場合、本研究で提案したすべての項をMPAの類推を用いて分割する手法が有効であることが確認できた。

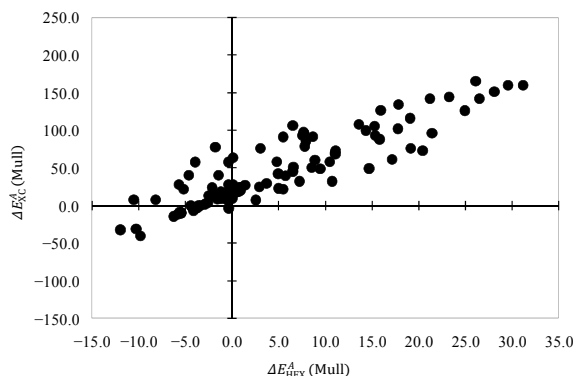


Figure 1. Relationship between $\Delta E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull})$ and $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Mull})$. Small G2 test sets are calculated.

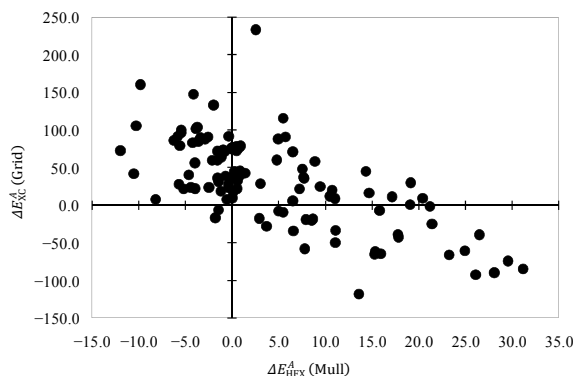


Figure 2. Relationship between $\Delta E_{\text{HFX}}^A(\text{Mull})$ and $\Delta E_{\text{XC}}^A(\text{Grid})$. Small G2 test sets are calculated.

[1] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).

[2] H. Nakai, Chem. Phys. Lett. **363**, 73 (2002).

[3] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988); A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).

[4] Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, J. Chem. Phys. **126**, 034103 (2007).