

## 2E06

### 短距離と長距離を補正した密度汎関数法(LCgau-DFT)の開発とその応用

(東大院・工<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) ○宋 鍾元<sup>1,2</sup>, Watson Mark<sup>1,2</sup>, 中田 彩子<sup>1,2</sup>, 平尾 公彦<sup>1,2</sup>

【序】従来の密度汎関数理論(DFT)、時間依存 DFT (TDDFT)には、長距離相互作用が重要となる系の記述精度が低いという問題があった。これに対し本研究室では、長距離補正(LC)法[1]を提案した。LC法では、誤差関数を用いて交換相互作用を長距離部分と短距離部分に分割し、短距離部分は DFT の交換汎関数、長距離部分は Hartree-Fock (HF)交換積分で記述することにより、長距離領域での交換相互作用を補正する。これまでに、電荷移動励起エネルギーや Rydberg 励起エネルギー、化学反応障壁などに関して、大幅な精度の向上に成功している。しかし LC-DFT には、B3LYP などの従来の混成密度汎関数よりも原子化エネルギーの誤差が大きいなど、幾つか改善の余地が残っている。

最近 Savin らは、誤差関数にガウス関数補正を加えることによって短距離部分により多くの DFT 交換汎関数を含める *erfgau* 法[2]を提案した。しかし、本研究室の検討で原子化エネルギーなどの熱力学的な物性に対して *erfgau* 法は LC-DFT より精度が劣ることが明らかになった。また、反対に短距離領域により多く HF 交換汎関数を含めることによって、LC-DFT を高精度化できることが分かった。

本研究では、ガウス関数を用いて LC-DFT の短距離領域により多くの HF 交換積分を含める LCgau-DFT を開発する[3]。LCgau-DFT を熱力学的物性や励起状態について適用し、精度を検討する。また、内殻励起状態についても検討し、LCgau-DFT では内殻領域での自己相互作用誤差を補正できることを示す。

【理論】LC-DFT では電子反発演算子  $1/r_{12}$  について、誤差関数を用いて短距離成分と長距離成分に分割する。

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

第1項の短距離成分には DFT 交換汎関数を用い、第2項の長距離成分には HF 交換積分を用いる。

Savin らの *erfgau* 法ではガウス関数補正により分割方法を修正している。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} - \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/3)\mu^2 r_{12}^2} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/3)\mu^2 r_{12}^2}$$

LCgau-DFT では、*erfgau* に二つのパラメータを導入する。具体的には、ガウス関数における指数  $1/3$  を  $1/a$  とし、またガウス関数に係数  $k$  を掛ける。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc}(\mu r_{12})}{r_{12}} - k \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + k \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2}$$

G2set に関する原子化エネルギーからパラメータを決めた結果、 $a = 0.011$ 、 $k = -18.0$  となった。 $k$  は負の値となり、従来の *erfgau* 法とは逆の補正となった。

【結果】Figure 1 に、 $1/r_{12}$  と LC(0.47)-BOP、LCgau-BOP 及び *erfgau* の HF 交換演算子の成分の形を示す。*erfgau* では短距離領域に DFT 交換汎関数がより多く含まれているため、従来の LC-BOP よりも短距離領域の HF 交換積分が少なくなっている。一方、 $k$  に負の値を用いた LCgau-BOP では、LC-BOP よりも短距離領域に HF 交換積分が多く含まれている。

Table 1 より、*erfgau* 法による原子化エネルギーや反応障壁、反応エンタルピーの誤差は LC-BOP

より大きくなっている。一方、短距離領域に HF 交換積分を多く含む LCgau-BOP では、LC-BOP よりも原子化エネルギーに関して大幅に改善できており、B3LYP よりも誤差が小さくなった。また、分子構造や反応障壁、反応エンタルピーに関して改善されている。このことから、短距離領域に HF 交換積分が多く含まれることが重要であることが示された。

この LCgau-BOP を内殻励起状態計算に適用した結果、C 原子に関しては 1.0 eV 以下の誤差で求めることが出来たが、N 原子や O 原子では 5 eV 以上の大きい誤差を与えた。そこで、どの元素に対しても高精度に記述できるように、 $a$  と  $k$  を CO と N<sub>2</sub> 分子の C, N 及び O 原子の  $1s \rightarrow \pi^*$  励起エネルギーが 1.0 eV 以下の誤差となるようにフィッティングした。その結果、 $a = 0.0335$ 、 $k = -5.9$  (LCgau-core-BOP) で原子化エネルギーも B3LYP と同等の精度を与えながら、 $1s \rightarrow \pi^*$  励起エネルギーの平均絶対誤差が 0.6 eV となることを確認した。また、 $1s$  軌道の占有数を変化させてエネルギー変化を調べた計算により、内殻に存在する自己相互作用誤差(SIE)が LCgau-DFT では大幅に取り除かれたことが明らかになった。これにより、SIE が内殻励起状態の記述に問題を与えることを示した。この結果の詳細、また他の化学反応系に LCgau-DFT を適用した結果は当日発表する。

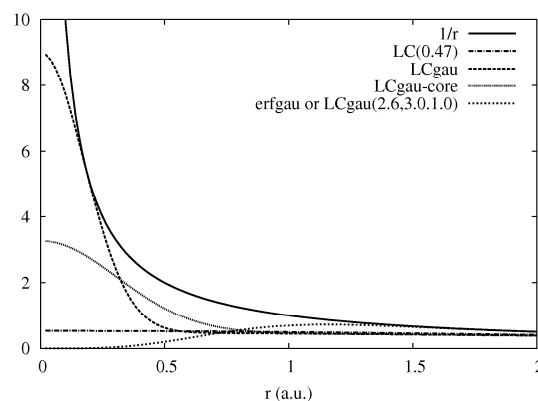


Figure 1.  $1/r_{12}$  と LC(0.47)-DFT, LCgau-DFT, LCgau-core-DFT, erfgau による HF 交換演算子の成分

Table 1. B3LYP, LC-BOP, erfgau, 及び LCgau-BOP による原子化エネルギー、分子構造、反応障壁、反応エネルギー及び励起エネルギーの誤差

Property	Error	B3LYP	LC-BOP	erfgau	LCgau-BOP	LCgau-core-BOP
			$\mu=0.47$	$\mu=0.42$	$\mu=0.42$	$\mu=0.42$
				$a=3.00$	$a=0.011$	$a=0.0335$
				$k=1.00$	$k=-18.0$	$k=-5.9$
G2 set (148 molecules) using 6-311++(2d,2p) basis set						
Atomization energy	rms (kcal/mol)	7.5	10.1	13.2	5.3	7.8
Bond length (329)	rms (Å)	0.0244	0.0244	0.0361	0.0233	0.0227
Bond angle (271)	rms (degree)	1.5581	1.5798	1.769	1.5087	1.5189
Database/3 using 6-311++(2d,2p) basis set						
Barrier height (72)	rms (kcal/mol)	4.74	2.53	7.67	2.43	2.50
$\Delta H_{\text{reaction}}$ (26)	rms (kcal/mol)	3.03	2.18	5.03	2.00	
TD-DFT with C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> CO, CO, and N <sub>2</sub> cc-pCVTZ basis set						
$1s \rightarrow \pi^*$ (singlet state; 7)	MAE (eV)	12.0	17.7		4.3	0.6
$1s \rightarrow \pi^*$ (triplet state; 3) <sup>a</sup>	MAE (eV)	10.7	15.6		0.2	0.3
$1s \rightarrow \text{Rydberg}$ (17)	MAE (eV)	13.6	18.0		3.8	0.8
valence $\rightarrow$ Rydberg (17)	MAE (eV)	0.72	0.33		0.12	0.19

<sup>a</sup>Just C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and CO were included.

- [1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).  
 [2] J. Toulouse, F. Colonna, and A. Savin, *Phys. Rev. A* **70**, 062505 (2004).  
 [3] J.-W. Song, T. Sato, S. Tokura, M. A. Watson, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **127**, 154109 (2007).