

2E09

Yukawa 型ポテンシャルを用いた長距離補正密度汎関数計算 (名大院・情報科学、JST-CREST)○秋永宜伸、天能精一郎

1. Introduction

密度汎関数法(以下 DFT)における長距離補正(long-range correction、以下 LC)は、従来 DFT が不得手とされてきた物性の再現精度を劇的に改善する手法として、大きな注目を集めている[1]。最も単純な LC では、交換エネルギーを評価する際に電子間 Coulomb ポテンシャルを短距離と長距離部分に分離し、それぞれに起因する交換相互作用を以下のように別々に扱う:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{w_{\text{SR}}(\mu r)}{r}}_{\text{DFT}} + \underbrace{\frac{1-w_{\text{SR}}(\mu r)}{r}}_{\text{Hartree-Fock}} \quad (1)$$

LC における短距離ポテンシャルとして現在広く用いられているのは、誤差関数を用いたポテンシャル $\text{erfc}(\mu r)/r$ である。

この形は、(1)式第 2 項に起因する長距離交換エネルギーの評価に必要な 2 電子積分 $(\alpha\beta|w_{\text{SR}}/r|\gamma\delta)$ の計算が容易で

あり、通常の 2 電子積分プログラムに若干の修正を施すだけで済むという利点を持つ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は Gaussian atomic orbital)。一方で、このように純粋に数学的な利便性以外に、誤差関数を用いて短距離ポテンシャルを表すことの物理的理由は無い。均一な多電子系の有効短距離ポテンシャルとして物理的に導き出されるのは Slater 関数で遮蔽された Yukawa 型ポテンシャル $\exp(-\gamma r)/r$ であり、実際、密度汎関数に長距離補正を施そうと試みた初期の研究は Yukawa ポテンシャルを用いたものであった[2]。分子系に対して Yukawa ポテンシャルを用いた長距離補正を施す上で障害となるのが 2 電子積分 $(\alpha\beta|\exp(-\gamma r)/r|\gamma\delta)$ の計算である。これらの積分を解析的に求めるのは容易ではなく、汎用の量子化

学計算プログラムに対する修正では対応できない。我々は Slater geminal を用いた explicitly correlated F12 法[3]において開発されたプログラムを用いることで上記の 2 電子積分の解析的な計算を可能にし、Yukawa 型ポテンシャルを用いた LC および CAM (Coulomb attenuated method)スキームの実装およびベンチマーク計算を行い、誤差関数を用いた従来のスキームとの比較を行なった。

2. Theory and Computational Detail

LC-DFT では短距離 Coulomb 相互作用に起因する交換相互作用を交換汎関数を用いて評価する。Yukawa ポテンシャルで相互作用する電子の局所交換汎関数は以下の式で表される:

$$E_x^{\text{Yukawa}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dr K_{\sigma}^{\text{GGA}} \rho_{\sigma}^{4/3} \left[1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left\{ \arctan \frac{1}{a_{\sigma}} + \frac{a_{\sigma}}{4} - \frac{a_{\sigma}}{4} (a_{\sigma}^2 + 3) \ln \left(1 + \frac{1}{a_{\sigma}^2} \right) \right\} \right] \quad (2)$$

ただし $a_{\sigma} = \gamma/2k_{\sigma}^{\text{GGA}}$ 、 $k_{\sigma}^{\text{GGA}} = (9\pi/K_{\sigma}^{\text{GGA}})^{1/2} \rho_{\sigma}^{1/3}$ であり、密度勾配補正は K_{σ}^{GGA} を通して反映される。

ベンチマーク計算として(A) 55 個の G2-1 test 分子の原子化エネルギー、(B) 39 個の G2-1 分子の結合距離、(C) 38 個の水素移動反応の反応障壁、(D) TDDFT による N_2 , CO , H_2CO , C_2H_4 の励起エネルギー(価電子・Rydberg)、(E) ジペプチドなど 4 個の中規模サイズの分子の励起エネルギー(価電子・Charge-transfer(CT))を評価し、誤差の統計を取った。(A), (B), (C)については 6-311++G(2d,2p)基底を用いた。(D)の計算は Sadlej の pVTZ 基底に s, p diffuse 関数を加えたものを、

(E)の計算は Dunning の PVTZ 基底を用いて行なった。長距離補正を施す parent functional に BLYP を用い、計算プログラムは GAMESS を用いた。

3. Numerical Results

表 1 に、様々な長距離補正を施した BLYP 汎関数による計算値の誤差統計を示す。Yukawa ポテンシャルの距離定数 γ は原子化エネルギーの誤差を最小にするように最適化した値を全ての計算で用いた。また誤差関数を用いた LC の距離定数 μ は同様に原子化エネルギーについて最適化した値を、誤差関数を用いた CAM については Peachらによる文献値 0.40 を用いた (CAM の 2 つのパラメータ α, β も同じ文献の値) [4]。基底状態の物性で Yukawa ポテンシャルと誤差関数とのあいだに有意な差が見られるのは、原子化エネルギーと水素移動反応障壁である。Yukawa ポテンシャルは、それぞれの物性値について最適な γ を用いれば誤差関数よりもやや高い精度が得られるが、単一の γ を用いて原子化エネルギーと反応障壁の両方を高精度で算出できず、実用性にやや劣る。励起状態については、長距離極限における HF 交換の混合率 ($\alpha+\beta$ に反映される) を 65 % に落とした CAM-B3LYP が、ジペプチドなどの分子内 CT 励起エネルギーを精度良く再現することが報告されているが、Yukawa ポテンシャルを用いた場合、長距離での HF 交換の混合率を 100 % に保った CAM-BLYP が価電子・Rydberg・CT 励起エネルギーをバランスのとれた精度で再現していることがわかる。

表 1. LC および CAM-BLYP による物性計算値の平均絶対誤差。括弧内はそれぞれのデータ数

LC-BLYP		CAM-BLYP				B3LYP
		$\alpha = 0.2, \beta = 0.8$		$\alpha = 0.16, \beta = 0.39$		
Yukawa	erfc	Yukawa	erfc	Yukawa	erfc	
$\gamma = 0.75$	$\mu = 0.51$	$\gamma = 0.44$	$\mu = 0.40$	$\gamma = 0.34$	$\mu = 0.40$	
(A) Atomization energy in kcal/mol (55)						
3.90	4.21	3.56	3.73	2.76	3.35	3.59
(B) Hydrogen transfer reaction barrier in kcal/mol (38)						
2.26	1.80	3.71	2.05	5.08	3.42	4.30
(C) Bond length in Å (45)						
0.015	0.016	0.012	0.015	0.009	0.009	0.009
(D-1) Valence excitation energy in eV (21)						
0.47	0.46	0.47	0.47	0.41	0.42	0.40
(D-2) Rydberg excitation energy in eV (31)						
0.12	0.35	0.28	0.21	0.93	0.54	0.99
(E) Charge-transfer excitation energy in eV (7)						
0.86	1.11	0.46	0.99	0.83	0.41	1.28

[1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 3540.

[2] A. Savin and H. -J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.*, **56** (1995) 327.

[3] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.*, **398** (2004) 56.

[4] M. J. G. Peach, A. J. Cohen and D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 4543.