

## 弱い相互作用を記述する密度汎関数理論の開発：局所応答近似に基づく分散力計算

(早大理工研<sup>1</sup>, 早大先進理工<sup>2</sup>) ○ 佐藤健<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1,2</sup>

### 【1】背景とこれまでの研究

密度汎関数理論(DFT)は大規模計算に適した計算手法だが、弱い相互作用の記述に問題がある。<sup>1</sup> ロンドン表式を用いた経験的な分散力補正がよく行われるが、<sup>2,3</sup> 新しい系への適用は困難である。このような背景を踏まえ、我々は局所応答(Local Response)近似<sup>4</sup>に基づいて分散力(Dispersion)を非経験的に算出するLRD法を考案し、弱い相互作用の高精度かつ効率的な計算を可能にした。<sup>5</sup> LRD法は、**分子中の原子間分散力係数**を基底状態電子密度の汎関数として与える。従って任意の構造に適用可能であり、原子半径や有効分極率などの経験的物理量を必要としない。極めて小さな計算コストで、系の電子状態を考慮に入れた高精度な分散力エネルギーの見積もりが可能である。<sup>5</sup> 下図は長距離補正汎関数(LC-BOP)<sup>6</sup>をLRD法によって分散力補正した手法(LC-BOP+LRD)によるS22テストセット<sup>7</sup>の計算結果である。横軸は分子種を、縦軸は各手法による相互作用エネルギーのCCSD(T)による値からのずれを示している。LC-BOP+LRDは、異なるタイプの相互作用をバランス良く高精度に記述していることがわかる。CCSD(T)の結果からの符号なし平均偏差は絶対値が0.27 kcal/mol、相対値が5.7%であり、<sup>5</sup> 経験的分散力補正に基づく手法<sup>2</sup> (B97-D; それぞれ0.50 kcal/mol および6.4%)<sup>3</sup>と比較して同等以上のパフォーマンスを示している。また多極子展開に基づかない非局所的汎関数<sup>5</sup> (LC-BOP+F)による結果との一致は特記できる。

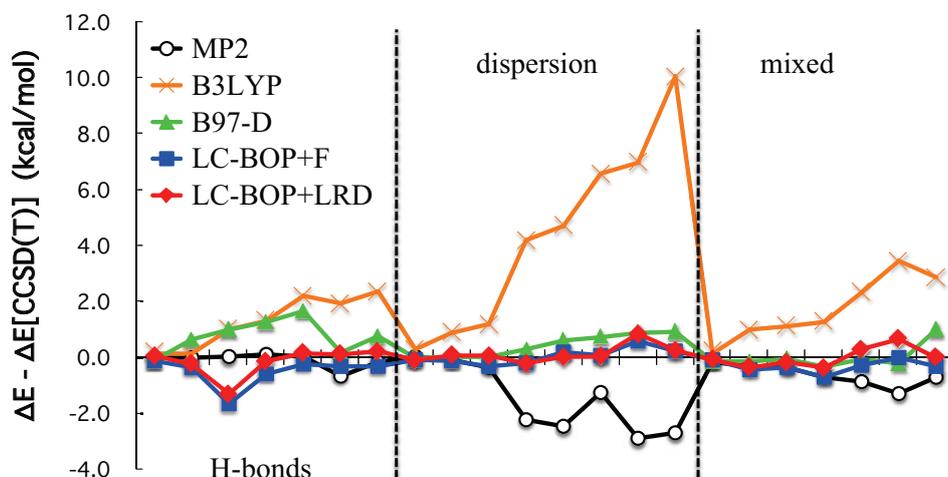


Figure 1: Deviations from the CCSD(T) interaction energies provided in Ref [7] with various methods. The 6-311++G(3df,3pd) basis set was used.

### 【2】本発表の要旨

今回の発表では、LRD法による分散力ポテンシャルをKohn-Sham Fock行列に取り入れた、自己無撞着的(SCF)な定式化を報告する。その重要性は以下の観点から明らかである。まず、解析的エネルギー勾配やヘシアン行列、光学応答量等の効率的な計算を可能とする。さらに、時間依存密度汎関数理論(TD-DFT)への拡張を許し、分散力を取り入れた励起状態計算が視野に入る。これらの視点において鍵となる応用計算の結果を報告し、本手法の長所と限界を分析する。以下、LRD法の理論的背景を説明し、当日の発表に供する。

### [3] LRD 法の概要

以下導入する諸量は文献 [5] で定義されている。重なりのない分子  $A, B$  間の相関エネルギーは、孤立分子の波動関数の直積を基底とする分子間静電ポテンシャルに対する二次摂動エネルギーで精度良く近似できる。分散力エネルギーは、そのうち両分子の電子励起を含む寄与として定義される。我々の出発点は、それを密度応答関数 (感受率) を用いて等価に表現した次式である。<sup>8</sup>

$$E_{\text{disp}}^{AB} = -\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_2 \int_0^\infty du \frac{\chi^A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, iu) \chi^B(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2, iu)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \cdot |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|}. \quad (1)$$

上式から原子間分散力係数を導くためには、Coulomb 演算子の多中心多極子展開が必要である。この目的で、DFT 交換相関 (XC) 項の数値計算で用いられるのと同じ空間分割関数<sup>9</sup>を用いる。

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_a^A \sum_b^B \frac{w_a(\mathbf{r}_1) w_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_a^A \sum_b^B \frac{w_a(\mathbf{r}_1) w_b(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{R}_{ab} - \mathbf{r}_{a1} + \mathbf{r}_{b2}|}. \quad (2)$$

上式最右辺が球面調和関数を用いて多極子展開される。さらに、一様電子ガスの超波長極限応答を非一様系に拡張した局所応答近似<sup>4</sup>を導入する。

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \nabla \cdot \nabla' \left[ \frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0[\rho(\mathbf{r})] - \omega^2} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right], \quad (3)$$

ここで  $\omega_0$  はプラズマ分散関係の長波長極限に対応する。本研究では Vydrov と van Voorhis による密度勾配近似<sup>10</sup>を用いる。式 (2), (3) を式 (1) に代入し、妥当な仮定<sup>5</sup>を経て次式を得る。

$$E_{\text{disp}}^{AB} = - \sum_{n \geq 6} \sum_a^A \sum_b^B C_n^{ab}[\rho] \cdot R_{ab}^{-n}, \quad (4)$$

$$C_n^{ab}[\rho] = \frac{1}{2\pi} \sum_{l_1 l_2} \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} S_{m_1 m_2}^{ab(l_1 l_2)} S_{m'_1 m'_2}^{ab(l_1 l_2)} \int_0^\infty \alpha_{m_1 m'_1}^{a(l_1 l_1)}(iu, [\rho]) \alpha_{m_2 m'_2}^{b(l_2 l_2)}(iu, [\rho]) du. \quad (5)$$

ここに、 $\alpha$  は分子中の有効原子分極率と解釈できる量であり、DFT-XC と同時に容易に計算できる。虚の振動数積分は変数変換後、求積点 10 点前後の Gauss-Chebyshev 法で十分正確に計算できる。式 (4) 自体の計算コストは無視できるほど低い。当日は理論の詳細と SCF への拡張を説明する。

## References

- <sup>1</sup> S. Kristyan and P. Pulay, Chem. Phys. Lett. **229**, 175 (1994).
- <sup>2</sup> S. Grimme, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- <sup>3</sup> J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 6615 (2008).
- <sup>4</sup> J. F. Dobson and B. P. Dinte, Phys. Rev. Lett. **76**, 1780 (1996).
- <sup>5</sup> T. Sato and H. Nakai, J. Chem. Phys., to be submitted.
- <sup>6</sup> H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **115**, 3540 (2001).
- <sup>7</sup> P. Jurečka, J. Šponer, J. Čerý, and P. Hobza, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1985 (2006).
- <sup>8</sup> H. C. Longuet-Higgins, Faraday Discuss. Chem. Soc. **40**, 7 (1965).
- <sup>9</sup> A. D. Becke, J. Chem. Phys. **88**, 1053 (1988).
- <sup>10</sup> O. A. Vydrov and T. V. Voorhis, J. Chem. Phys. **130**, 104105 (2009).