

Becke-Roussel 型の交換ホールを用いる 交換エネルギー密度汎関数の開発

(阪大院基礎工) ○高橋英明*、岸 亮平、中野雅由

1. はじめに Kohn-Sham の密度汎関数法において用いられる交換汎関数は、一般に一樣な電子ガスの交換孔をその近似の出発点としている。このモデルによれば、交換孔は常に参照点の周りに球対称に分布することになるので、参照点が原子や分子の外縁部に置かれた場合にはモデルの妥当性が損なわれる。その結果として、交換エネルギー密度や交換ポテンシャルが短距離で減衰してしまうことなどが知られている。一般化密度勾配補正 (GGA) は、電子密度の一樣性からのずれに起因する交換エネルギーを解析的に妥当な式で再現しようとするものである。これに対して、Becke-Roussel (BR)らは、水素様原子の電子密度を交換孔のモデルとする新規な交換汎関数を提案している[1]。このモデルによれば、参照点が分子系から遠ざかる時の交換孔の大局的な振る舞いが適切に記述される。しかし、オリジナルの BR法においては交換ポテンシャルを構築するさいに数値的な困難が付随する。我々は、以下に述べる簡便な方法によって BR 型の交換孔に基づく一連の汎関数を構築し、それらを分子系に適用した時の妥当性を検証した。

2. 理論と方法 我々の方法は、以下の3つのステップからなる。以下の説明では、表記を簡便にする為に、スピンに対するインデックスを省略する。まず、交換孔を Slater 型の電子密度の代わりに Gauss 型の電荷分布、

$$\rho_x^{\text{mBR}}(\alpha, r) = (\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha r^2) \quad (1)$$

で記述する。ただし、 α は交換孔の空間的広がりを表すパラメータであり、 r は参照点と交換孔の中心との距離を表す。電子密度 ρ が最大値 ρ_{max} を取るときと、 $r \rightarrow \infty$ の極限での α の値をそれぞれ、 α_1 、および α_0 とすると、 \mathbf{r} における α を

$$\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0} = \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_{\text{max}}} \right)^p \quad (2)$$

の式によって内挿する。式(2)において、 p は $0 \leq p \leq 2/3$ を満たすスケール因子である。このように α の値を決定すると式(1)の r は実数値としてただちに決定される。各参照点において、パラメータ(α, r)を SCF 計算の中でセルフコンシステントに最適化する。次に、BR 型の交換孔から導かれる交換エネルギー E_x^{mBR} に対して、以下の式によって PBE や B88 などの一般化密度勾配補正(GGA)を適用する。すなわち、

$$E_x^{\text{mBR-GGA}} = E_x^{\text{mBR}} + \left(E_x^{\text{GGA}}[\rho, \nabla\rho] - E_x^{\text{GGA}}[\rho_x^{\text{mBR}}, \nabla\rho_x^{\text{mBR}}] \right) \quad (3)$$

さらに、参照点における電子密度が一樣となる極限で、正確な交換エネルギーを再現するように、電子の不均一性が小さくなる領域で通常の GGA 汎関数と以下の様に接続する。

$$E_X^{\text{mBR-hyb}} = 0.5 \int dr \exp(-cr^2) \rho U_X^{\text{LDA-GGA}} + 0.5 \int dr (1 - \exp(-cr^2)) \rho U_X^{\text{mBR-GGA}} \quad (4)$$

ただし、式(4)において U_X は参照点 \mathbf{r} における交換エネルギー密度を表す。また、 c は LDA を BR モデルと混合するためのパラメータである。

3. 計算の詳細 上に述べた一連の汎関数を実空間グリッドを基底とする密度汎関数のプログラムに実装した。実空間グリッド法においては、運動エネルギーを4次の差分で表示し、電子と原子核の引力はノルム保存型の擬ポテンシャルで記述した。グリッド幅は $h = 0.1518 \text{ \AA}$ とし、二重グリッドのそれを $h/3$ とした。相関項には一貫して、Lee-Yang-Parr (LYP) の汎関数を使用した。本汎関数の性質を調べるために、35、13、および3分子セットについて、それぞれ、原子化エネルギー、イオン化ポテンシャル、およびプロトン親和性を計算した。擬ポテンシャルに由来する計算誤差をチェックするために、PBE 交換汎関数を用いた時の原子化エネルギーを実空間グリッド法で計算し、これを Gaussian 03 による全電子計算の結果と比較した。なお、全電子計算においては、十分な精度を持つ基底関数(aug-cc-pVQZ)を用いた。

3. 結果と考察 図1は、水分子の対称軸上に置かれた参照電子を水分子の重心から対称軸に沿って酸素の方向へ移動した時の各種汎関数及び式(4)の汎関数の交換エネルギー密度の振る舞いをグラフ化したものである。水素様原子の電子密度を交換孔のモデルに取ったことにより、交換エネルギー密度の分子外縁部での振る舞いが健全に再現されることが分かる。また、図2は参照電子を図1と同様に移動させた時の enhancement factor (F_x) を距離の関数としてプロットしたものである。BR モデルに基づく汎関数では、いずれも B88 汎関数と同様に電子の不均一性の増大とともに F_x も正常に増大することが分かる。式(2)の p および式(4)の c は最適化することが可能なパラメータである。これらの値を最適化すると、35分子セットの原子化エネルギーの実験値からのずれの平均値 (MAE) は 4.6 kcal/mol であり、PBE のそれ (7.7 kcal/mol) よりも改善されることが分かった。これらのことから、水素様原子の電子密度を交換孔のモデルとする方法の妥当性が示された。

[1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989).

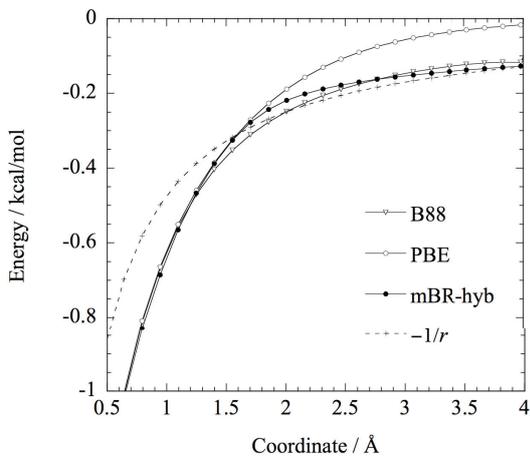


図1 水分子における交換エネルギー密度の振る舞い

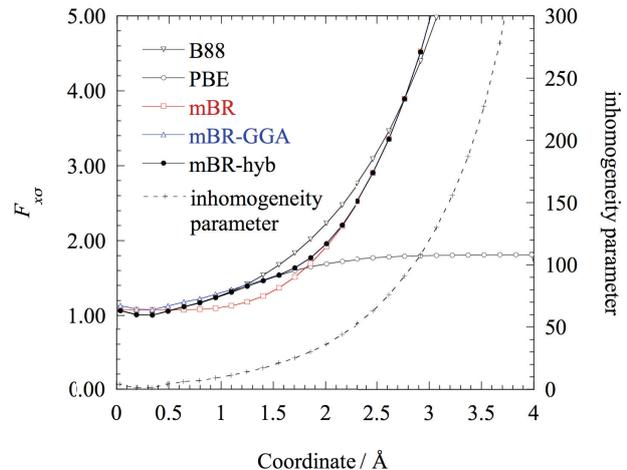


図2 水分子における enhancement factor (F_x) の振る舞い