

3E03

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

(理研¹、東大院・工², JST-CREST³) ○宋 鍾元^{1,2,3}, 彭 導靈^{1,3}, 平尾 公彦^{1,3}

【序】

従来の密度汎関数理論(DFT)、時間依存(TD)DFT には、長距離相互作用が重要な系の記述が悪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]を提案してきた。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。

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

最近、私たちは LC-DFT の短距離領域も補正した LCgau-DFT を開発した[2]。LCgau 法ではガウス(Gaussian)関数で短距離領域に HF 交換積分がより多く含まれるようになっている。そのため、LCgau 法では熱力学的物性や励起状態の計算の精度が上がっただけでなく、また、既存の TDDFT で失敗してきた内殻励起状態の計算も高精度に計算ができるようになったのが確認されている[3]。

最近、Head-Gordon らは LC 法と Becke97(B97)との組み合わせによる wB97 と wB97X という汎関数を開発した[3]。B97 汎関数はシステムティックなフィッティングが出来るような多くのパラメータをもっているため、熱力学的な物性の計算に関して元々精度が高い。そのため、wB97 と wB97X は LC での長距離関連物性計算の精度を保ちながら熱力学的物性計算の精度が高いというメリットがある[4]。

本研究では LCgau 法に適した (システムの 10 個のパラメータをフィッティングした) B97 汎関数 (LCgau-B97) を開発し、その汎関数を様々な物性に適用する。

【理論】

LCgau-DFT では二つのパラメータ(a と k)を用いるガウス関数補正により分割方法が修正されている。

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

ここで、 μ は Hartree-Fock 交換積分による補正の度合いを決めるパラメータであり、LCgau でのパラメータ k は負の値になっている。

LCgau-B97 での HF 交換汎関数の項は下の式(7)のようになる。

$$E_x^{\text{tr}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i}^{\text{occ}} \sum_{j}^{\text{occ}} \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \left[\frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} - k \frac{2\mu}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/a)\mu^2 r_{12}^2} \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

$\psi_{i\sigma}$ は i 番目の σ spin molecular orbital である。

B97 汎関数では、交換汎関数は次のように近似されている。

$$E_x = \sum_{\sigma} \int e_{x\sigma}^{\text{LSDA}}(\rho_{\sigma}) g_{x\sigma}(s_{\sigma}^2) d^3\mathbf{R} \quad (4)$$

$e_{x\sigma}^{\text{LSDA}}(\rho_{\sigma})$ は Local Spin Density (LSDA) factor で、 $g_{x\sigma}(s_{\sigma}^2)$ は gradient enhancement factor である。

$$e_{x\sigma}^{LSDA}(\rho_\sigma) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_\sigma^{4/3} \quad (5)$$

$$g_{x\sigma}(s_\sigma^2) = \sum_{i=0}^4 c_{x\sigma,i} u_{x\sigma}^i \quad (6)$$

$$s_\sigma^2 = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}, \quad u_{x\sigma} = \frac{\gamma_{x\sigma} s_\sigma^2}{1 + \gamma_{x\sigma} s_\sigma^2}, \quad \gamma_{x\sigma} = 0.004 \quad (7)$$

LCgau-B97 での DFT 交換汎関数は式(2)の交換汎関数近似に attenuation function [$F(a_\sigma)$]を導入することでできる。

$$E_x^{sr} = \sum_\sigma \int e_{x\sigma}^{LSDA}(\rho_\sigma) g_{x\sigma}(s_\sigma^2) F(a_\sigma) d^3\mathbf{R} \quad (8)$$

その時の $F(a_\sigma)$ は誤差関数の項($F(a_\sigma)^{\text{erf}}$)とガウス関数の項($F(a_\sigma)^{\text{gau}}$)の和になっている。

$$F(a_\sigma) = F(a_\sigma)^{\text{erf}} + F(a_\sigma)^{\text{gau}} \quad (10)$$

$$F(a_\sigma)^{\text{erf}} = 1 - \frac{8}{3} a_\sigma \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2a_\sigma}\right) + (2a_\sigma - 4a_\sigma^3) \exp\left(-\frac{1}{4a_\sigma^2}\right) - 3a_\sigma + 4a_\sigma^3 \right] \quad (11)$$

$$F(a_\sigma)^{\text{gau}} = k \frac{8}{3} a_\sigma \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2d_\sigma}\right) + (2d_\sigma - 16d_\sigma^3) \exp\left(-\frac{1}{4d_\sigma^2}\right) - 6d_\sigma + 16d_\sigma^3 \right] \quad (12)$$

$$a_\sigma \equiv \mu / (2k_{F\sigma}), \quad d_\sigma = a_\sigma / \sqrt{a} \quad (13)$$

ここで $k_{F\sigma} \equiv (6\pi^2 \rho_\sigma(\mathbf{r}))^{1/3}$ は local Fermi wave vector である。

【計算方法】

LCgau-B97 を開発するために、B97 からの 15 個のパラメータと LCgau の 3 つのパラメータをフィッティングする。式(6)の $c_{x\sigma,i}$ は線形フィッティングが可能であるが、式(2)と(12)に表われる μ と a と k は非線形パラメータである。パラメータのフィッティングは G3/99set (223 個の分子)と Database/3(70 個の反応)のベンチマークセットの原子化エネルギーや化学反応障壁を用いて行う。決定したパラメータの LCgau-B97 を用いて原子化エネルギーだけではなく、反応障壁と反応エンタルピー計算、また TD-DFT 計算にも適用する。この結果の詳細、また他の van der Waals 計算に適用した結果は当日発表する。

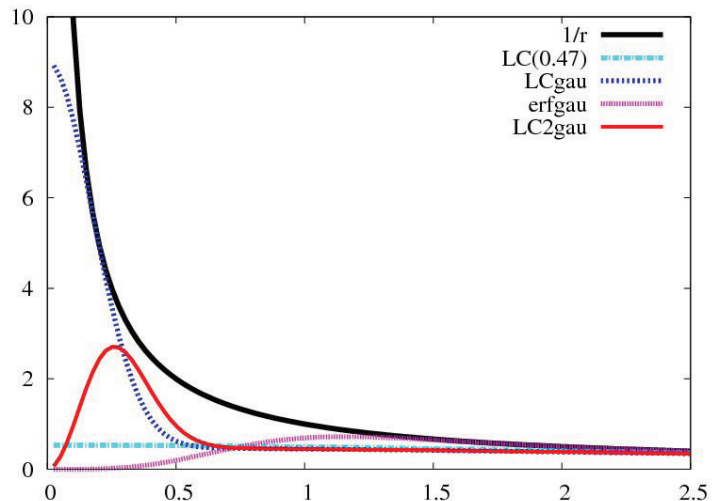


Figure. 1. $1/r_{12}$ と LC(0.47)-DFT, LCgau-DFT, erfgau, LC2gau-DFT による HF 交換演算子の成分

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

[2] J.-W. Song, T. Sato, S. Tokura, M. A. Watson, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **127**, 154109 (2007).

[3] J.-W. Song, M. A. Watson, A. Nakata, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **129**, 184113 (2008).

[4] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, J. Chem. Phys., **128**, 084106 (2008).