

Becke-Roussel 型の交換汎関数の G3 分子セットへの応用と交換ホール関数の解析

(東北大院理¹、阪大院基礎工²) ○*高橋 英明¹、中野 雅由²、森田 明弘¹

1. はじめに 密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算の成否において、交換相関汎関数の性能が重要であることは言うまでもない。とりわけ交換エネルギーはより大きな寄与を与えるので、交換汎関数の開発は重要である。従来の交換汎関数は、一様な電子ガスの正確な交換孔をモデルの出発点として開発されてきた(LDA)。この方法は固体のバルクの様にその電子密度が一様性から大きくずれない系については適切である。しかし、我々にとって興味ある原子や分子、あるいは表面では、それらの外縁部において密度の不均一性が著しくなり、モデルの正当性が破綻する。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が知られている。一般化密度勾配補正(GGA)は、電子密度の一様性からのずれに起因する交換エネルギーを密度の勾配の汎関数によって記述する。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]。この方法の利点は、交換エネルギーやポテンシャルの長距離性が、そのモデルに内在するものとして自然に再現されることにある。我々は、以前、平面波や実空間を基底とする数値計算にも適用可能な BR 交換汎関数を提案した。本研究では、この汎関数が持つ二つのパラメーターを G2, G3 分子セットの化学熱力学データを再現するように最適化し、水分子における交換ホール関数の振る舞いを正確なものと比較した[2]。

2. 方法の概略 我々の方法では、交換孔を 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ーであり、 r は参照点と交換孔の中心との距離を表す。我々は $0 \leq p \leq 2/3$ を満たすスケール因子 p をパラメーターとして、参照点における電子密度から α を決定し、 α の値から距離 r を算出した。また、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 GGA 補正を適用する。すなわち、

$$E_X^{\text{mBR-GGA}} = E_X^{\text{mBR}} + \left(E_X^{\text{GGA}}[\rho, \nabla\rho] - E_X^{\text{GGA}}[\rho_X^{\text{mBR}}, \nabla\rho_X^{\text{mBR}}] \right) \quad (2)$$

さらに、参照点における電子密度が一様となる極限で、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 LDA 汎関数と以下の様に接続する。

$$E_X^{\text{mBR-hyb}} = 0.5 \int d\mathbf{r} \exp(-cr^2) \rho U_X^{\text{LDA-GGA}} + 0.5 \int d\mathbf{r} \left(1 - \exp(-cr^2) \right) \rho U_X^{\text{mBR-GGA}} \quad (3)$$

ただし、式(3)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である。また、 c は LDA を BR モデルと混合するためのパラメーターである。

3. 計算の詳細 上記の BR 交換汎関数を我々が開発した実空間グリッドを基底とする密度汎関数プログラム上に実装した。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。また、グリッド幅は $h = 0.1518 \text{ \AA}$ とし、原子核近傍ではグリッド幅を $h/3$ とする二重グリッドを適用した。式(2)の GGA 補

正には PBE らの式を適用し、相関項には、Lee-Yang-Parr (LYP) の汎関数を使用した。そうして BR 汎関数の 2 つのパラメータ (p, c) を G2 セット中の 35 分子の原子化エネルギー、及び G3 セット中の 63 分子の生成エンタルピーの実験値 (全部で 98 セット) を再現するように決定した。

また、参照電子を分子の外縁部に置いたときの交換孔の振る舞いを調べるために、交換ホール関数を計算した。交換ホール関数は、参照点 \mathbf{r} を中心とする球 Ω の周りで交換孔 $\rho_X^{\text{SA}}(\mathbf{r}, s)$ を平均化することによって得られる。すなわち、 s を Ω の半径として、交換ホール関数は

$$\rho_X^{\text{SA}}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{4\pi s^2} \int_{\Omega} \rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s}) ds \quad (4)$$

と書ける。ただし、式(4)において $\rho_X(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{s})$ は $\mathbf{r} + \mathbf{s}$ における交換孔密度を表す。本研究では水分子を対象として、BR 型の交換孔 (式(1)) に対する式(4)の平均化された交換ホールを評価し、これを半径 s の関数としてプロットした。さらに、これを正確な交換孔のそれと比較した。

4. 結果と考察 G2 セットの分子の原子化エネルギー、及び G3 セットの分子の生成エンタルピーを用いて、式(3)のパラメータを最適化した結果、 $(p, c) = (0.233, 0.15)$ を得た。このパラメータによる 35 分子の原子化エネルギーの MAD (mean absolute deviation) は 4.9 kcal/mol であり、PBE-LYP 汎関数を用いる Gaussian 03 の結果 (8.2 kcal/mol) を大幅に改善することが分かった。この結果は、運動エネルギー密度や電子密度の 2 階微分を用いるオリジナルの BR 汎関数の MAD (4.3 kcal/mol) と比較しても殆ど遜色ない。G3 セットの分子の生成エンタルピーについては、BR 汎関数(式(3)) の MAD 値は 9.4 kcal/mol であるのに対して、PBE-LYP 汎関数のそれは 18.7 kcal/mol であった。このように、大きいサイズの炭化水素化合物を有する G3 セットでは、BR 汎関数の MAD は PBE に対して約半分にまで減少する。Becke らによれば、オリジナルの BR 汎関数は HF の交換エネルギーと混合すると、原子化エネルギーの計算においてさらに改善されるという。BR 型の汎関数においても LDA 汎関数と同様の開発の道筋が示された。

H₂O の分子面上に参照電子をおいたときの交換孔の分布と式(4)の交換ホール関数を、それぞれ、図 1(a) と 1(b) に示した。比較の為に種々の方法によって計算された交換ホール関数を同じ図上に示した。図 1(a) によれば、交換孔は 1b₂ 軌道によって特徴づけられる。本研究の BR 汎関数はオリジナルの BR 汎関数と同様にこの交換孔の全体的な振る舞いを適切に再現できることが分かる。

[1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761-3767 (1989).

[2] H. Takahashi, et al, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 647-661 (2010).

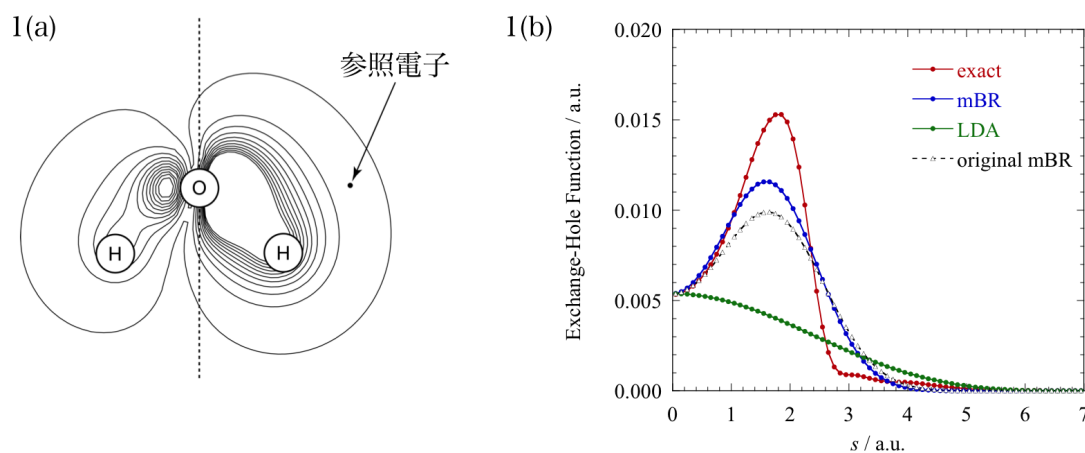


図 1 (a) 参照電子を矢印の場所においたときの交換孔の分布。等高線の間隔は 0.01 au。

図 1 (b) 図 1 (a) の参照電子に対する交換ホール関数。