

1E12

局所応答分散力(LRD)法の開殻系および励起状態への展開
(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³) ○五十幡 康弘¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

【緒言】

密度汎関数理論(DFT)は分子の計算に広く用いられているが, 分散力が重要となる弱い相互作用の記述が困難とされてきた。近年, DFT に対する分散力補正法が複数提案されており, 当研究室でも局所応答分散力(LRD)法^[1,2]の開発と数値検証を行ってきた。この方法は, 系の電子密度から第一原理的に分散力補正エネルギーを計算するため, 経験的な補正法よりも開殻系や励起状態における弱い相互作用を高精度に記述できると期待される。本研究では, LRD 法を開殻系および励起状態に適用し, その妥当性について検証する。

【理論】

LRD 法による分散力補正エネルギーは, 二次の摂動論による分散力エネルギーを多中心多極子展開し, 密度応答関数に局所応答近似を適用することで次式のように得られる。

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{nn'} \sum_{aa'} \sum_{bb'} R_{ab}^{-n} R_{a'b'}^{-n'} \Gamma_{nn'}^{aa',bb'}[\rho] f_{\text{damp}}^{(n)}(R_{ab}, [\rho]) f_{\text{damp}}^{(n')}(R_{a'b'}, [\rho]) \quad (1)$$

式(1)は二中心相互作用($a = a'$ かつ $b = b'$)および三中心・四中心相互作用($a \neq a'$ または $b \neq b'$)の和で構成される。本研究では, 展開中心は原子核の位置とし, 二中心相互作用については $n+n'=6,8,10$, 三中心・四中心相互作用については $n+n'=6$ で展開を打ち切った。 f_{damp} は短距離での発散を回避するためのダンピング関数で, 原子間距離と系の電子密度の両方に依存する。 Γ は系の電子密度を用いて得られる項で

$$\Gamma_{nn'}^{aa',bb'}[\rho] = \frac{1}{2\pi} \sum_{tu} \sum_{t'u'} S_{tu}^{ab} S_{t'u'}^{a'b'} \times \int_0^\infty d\omega \alpha_{tt'}^{aa'}(i\omega) \alpha_{u'u'}^{bb'}(i\omega) \quad (2)$$

と与えられる。ここで t と u は多極子展開に現れる添え字で $t=l_1m_1$, $u=l_2m_2$ であり, S は多極子展開による角度因子である。 $\alpha_{tt'}^{aa'}$ は原子($a=a'$)または原子対($a \neq a'$)の分極率と解釈される量で, 以下のように与えられる。

$$\alpha_{tt'}^{aa'}(i\omega) = \frac{1}{2} \{ \alpha_{tt'}^{a(a')}(i\omega) + \alpha_{t't}^{a'(a)}(i\omega) \} \quad (3)$$

$$\alpha_{tt'}^{a(a')}(i\omega) = \int d\mathbf{r} w_a(\mathbf{r}) w_{a'}(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}) + \omega^2} \times \nabla R_t(\mathbf{r}) \cdot \nabla R_{t'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a'}) \quad (4)$$

ここで w_a は空間分割関数, ω_0 は分散関係の長波長極限, R_t は体球調和関数である。 $\alpha_{tt'}^{aa'}$ はDFTの数値積分のルーチンを利用して計算可能である。

【計算方法】

開殻系に対するLRD法の精度を開殻系と比較するために, 希ガスダイマーと希ガス-ハロゲン原子の相互作用を計算した。また, 励起状態における分子間相互作用として, サンドイッチ型のベンゼン二量体を計算した。組み合わせる交換相関汎関数はLC-BOPとし, 基底関数は二原子分子に対してaug-cc-pVQZ, ベンゼン二量体では6-31++G(d,p)を用いた。基底関数重なり誤差はcounterpoise法により補正した。LRDエネルギーは, DFTまたはTDDFT計算で得られた電子密度からpost-SCF的に見積った。

【結果と考察（１）：二原子間の相互作用】

LRD 法を用いて計算した希ガスダイマーおよび希ガス-ハロゲン相互作用の平衡核間距離と相互作用エネルギーをそれぞれ Table 1, 2 にまとめた。比較対象として、経験的な分散力補正法 (DFT-D)^[3]による計算結果(LC-BOP+D)も掲載した。CCSD(T)法による値を参照値とし、参照値からの差分を括弧内に示した。閉殻系では LRD 法と DFT-D に大きな違いは見られないが、DFT-D は開殻系で平衡核間距離を小さく見積る傾向がある。また、開殻系ではどちらも相互作用エネルギーを参照値に対して過大評価するが、LRD 法の方がその程度は小さい。これらの違いは系の電子状態を分散力補正に反映することの有無が原因と考えられる。また、相互作用エネルギーの過大評価は塩素よりフッ素を含む系で相対的に大きく、分散力補正をスピン密度に依存した形にすることで誤差が減少すると期待される。

Table 1. Equilibrium distances of rare gas dimers and rare gas-halogen interactions (in Å).

	LC-BOP+LRD	LC-BOP+D	CCSD(T)
He ₂	2.96 (-0.02)	2.99 (0.01)	2.98
Ne ₂	3.09 (-0.01)	2.95 (-0.15)	3.10
Ar ₂	3.78 (0.00)	3.71 (-0.07)	3.78
NeF	2.94 (-0.02)	2.72 (-0.24)	2.96
ArF	3.10 (-0.09)	2.97 (-0.22)	3.19
HeCl	3.28 (-0.06)	3.08 (-0.26)	3.34
NeCl	3.34 (-0.03)	3.19 (-0.18)	3.37
ArCl	3.56 (0.08)	3.50 (0.02)	3.48

Table 2. Interaction energies of rare gas dimers and rare gas-halogen interactions (in cm⁻¹).

	LC-BOP+LRD	LC-BOP+D	CCSD(T)
He ₂	10.1 (2.7)	10.0 (2.7)	7.3
Ne ₂	38.1 (9.4)	44.8 (16.1)	28.7
Ar ₂	124.0 (27.1)	129.9 (33.0)	96.9
NeF	63.5 (25.7)	100.4 (62.6)	37.8
ArF	144.3 (66.5)	201.6 (123.8)	77.8
HeCl	48.3 (19.3)	61.3 (32.3)	29.0
NeCl	91.3 (34.2)	115.3 (58.3)	57.1
ArCl	213.3 (42.6)	244.6 (73.8)	170.8

【結果と考察（２）：ベンゼン二量体】

ベンゼン環の平面間距離 R を変化させたときの第一励起状態のポテンシャル曲線を Figure 1 に示す。LRD 法の適用によって、相互作用エネルギーが大幅に増加したことがわかる。分散力補正された結合エネルギー(0.56 eV)、分子間距離(3.1 Å)は CASPT2 法による計算値(0.42 eV, 3.05 Å^[4])や実験値(>0.36 eV^[5], 3.0-3.6 Å^[6])に近い値となり、励起状態でも分散力補正が重要である可能性が示唆された。

当日は励起状態の水素結合に LRD 法を適用した結果や、自己無撞着な取り扱いについて述べる予定である。

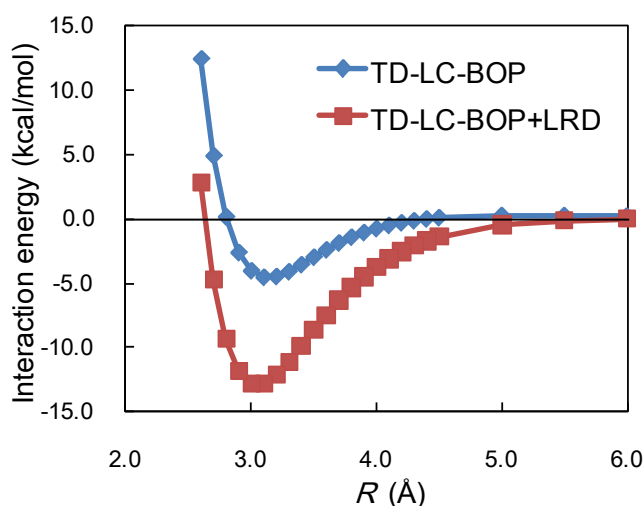


Figure 1. Potential energy curves of the first excited-state sandwich benzene dimer by TDDFT calculations.

[1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009).

[2] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194101 (2010).

[3] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104 (2010).

[4] T. Rocha-Rinza, L. DeVico, V. Veryazov, and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, **426**, 268 (2006).

[5] F. Hirayama and S. Lipsky, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1939 (1969).

[6] T. Forster, *Ang. Chem. Int. Ed.*, **8**, 333 (1969).