

4P093

局所応答分散力法の改良と汎関数依存性の検証

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴) ○五十幡 康弘¹, 中井 浩巳¹⁻⁴

Refinement of local response dispersion method and its functional dependence

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB⁴)

Yasuhiro Ikabata¹, Hiromi Nakai¹⁻⁴

【緒言】

近年、密度汎関数理論による弱い相互作用の記述を目的として様々な分散力補正法が提案されている。当研究室で開発してきた局所応答分散力(LRD)法^[1-3]は、系の電子密度から分散力係数を非経験的に見積る分散力補正法である。LRD 法を LC-BOP 汎関数と組み合わせると、水素結合、 π/π スタッキング、ラジカルダイマー^[2]、励起状態^[3]などにおける弱い相互作用を高精度に再現できる。しかし、LRD 法による高次の分散力係数は過大評価の傾向が確認されている^[1]。さらに、LC-BOP 汎関数との組み合わせでは、分子内の弱い相互作用や電荷を有する系に対する精度が不十分であると報告されている^[4,5]。そこで本発表では、分散力係数をより正確に見積るための改良を示し、それに基づいて汎関数依存性を検証した結果を発表する。

【理論】

LRD 法による分散力補正エネルギーは、二原子間の寄与の和として次式のように与えられる。

$$E_{\text{disp}} = -\sum_n \sum_{a<b} R_{ab}^{-n} C_n^{ab}[\alpha] f_{\text{damp}}^{(n)}(R_{ab}, [\alpha]) \quad (1)$$

ここで、 $n = 6, 8, 10, \dots$ であり、 R_{ab} は原子間距離、 C_n^{ab} は分散力係数、 f_{damp} はダンピング関数である。分散力係数は分子中の有効原子分極率 α に依存する。

$$\alpha_{lm}^a(i\omega) = \int d\mathbf{r} w_a(\mathbf{r}) w_{a'}(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}) + \omega^2} \times \nabla R_{lm}(\mathbf{r}) \cdot \nabla R_{lm}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a - \mathbf{R}_{a'}) \quad (2)$$

ここで $l = 1, 2, \dots, -l < m < l$ であり、 w_a は空間分割関数、 R_{lm} は体球調和関数である。 ω_0 はプラズマ分散関係の長波長極限に対応する。これまでは van Voorhis らによる式^[6]

$$\omega_{\mathbf{q}=0}^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} k_F^2 (1 + \lambda s^2)^2 \quad (3)$$

を採用していた。ここで $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$ 、 $s = |\nabla \rho| / (2k_F \rho)$ であり、 λ は経験的パラメータである。また、ダンピング関数は

$$f_{\text{damp}}^{(n)}(R_{ab}, [\alpha]) = \exp\left\{-\frac{n-4}{2} (R_{ab} / \bar{R}[\alpha])^{-6}\right\} \quad (4)$$

としていた。本研究では、高次の分散力係数の過大評価を防ぐために、次式のように ω_0 を l に依存させる形に変更した。

$$\omega_{\mathbf{q}=0}^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{3} k_F^2 \left(1 + \frac{1+l}{2} \lambda s^2\right)^2 \quad (5)$$

C_6 係数は $l = 1$ の結果から得られるので式(3)と式(5)は同一の結果となる。この変更に伴い、ダンピング関数を n に依存しない形、すなわち式(4)にて $n = 1$ としたものに変更した。

【数値検証1：分散力係数】

希ガス二量体に対するLRD法による C_6 係数の絶対誤差が最小になるよう λ を決定した、高次の分散力係数を式(3), 式(5)に基づいて計算した。結果をTable 1に示す。式(5)を採用することで、文献値^[7-9]に近い C_8 , C_{10} 係数を与えることに成功した。

Table 1. Dispersion coefficients of rare-gas dimers obtained by the LRD method. The LC-BOP functional and aug-cc-pVQZ basis set were used.

	C_6 (a.u.)		C_8 (a.u.)			C_{10} (a.u.)		
	LRD	Ref.	LRD		Ref.	LRD		Ref.
			conventional	present		conventional	present	
He ₂	1.558	1.461	31.82	16.77	14.11	594.1	155.8	183.6
Ne ₂	6.336	6.383	174.93	100.85	90.34	4388	1355	1536
Ar ₂	61.21	64.30	3063	1931	1623	134676	49780	49060
Kr ₂	119.2	129.6	7436	4771	4187	401372	154672	155500

【数値検証2：相互作用エネルギー】

弱い相互作用のベンチマークセットであるS22に対して、LRD法をいくつかの長距離補正汎関数と組み合わせて相互作用エネルギーを計算した。ダンピング関数に含まれるパラメータは希ガス二量体の相互作用エネルギーを再現するようフィッティングした。22種類の系のそれぞれについて、CCSD(T)完全基底極限からの差分をFigure 1に示す。LC-BOP汎関数を改良したLC-BOP12が特に良い結果となったが、CAMB3LYP, ω B97XもMP2より平均絶対誤差が小さい結果となった。また、分散力主体の系では組み合わせる汎関数ごとに大きな差が生じた。当日は分子内相互作用や電荷を有する系の検証結果も発表する。

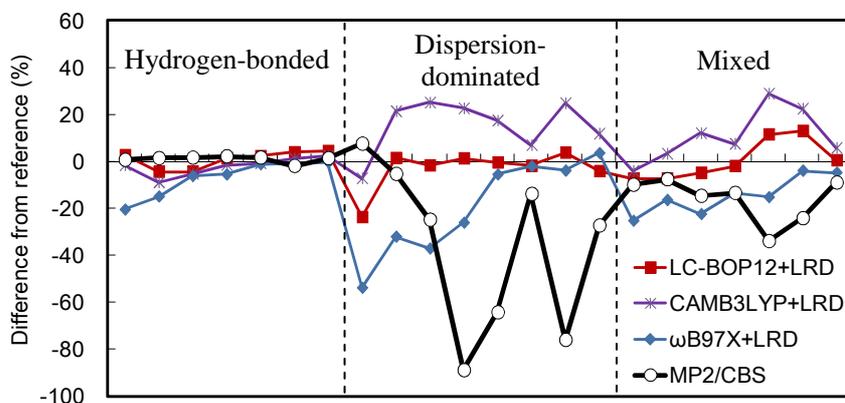


Figure 1. Percentage differences from the reference interaction energies of the S22 set. The 6-311++G(2d,2p) basis set was used for the DFT calculations.

- [1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 224104 (2009).
- [2] Y. Ikabata and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **556**, 386 (2013).
- [3] Y. Ikabata and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 24106 (2012).
- [4] S. Steinmann and C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3567 (2011).
- [5] S. Steinmann and C. Corminboeuf, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4305 (2012).
- [6] O. A. Vydrov and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **130**, 104105 (2009).
- [7] Z. C. Yan, J. F. Babb, A. Dalgarno, and G. W. F. Drake, *Phys. Rev. A* **54**, 2824 (1996).
- [8] A. Kumar and W. J. Meath, *Mol. Phys.* **54**, 823 (1985).
- [9] A. J. Thakkar, H. Hettema, and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **97**, 3252 (1992).