

エネルギー座標上の電子分布を基本変数とする
電子密度交換汎関数の開発

(東北大院・理) ○高橋 英明*, 森田 明弘

Development of the exchange-energy density functional based
on the electron density distribution defined over an energy coordinate.

(Tohoku Univ.) ○H. Takahashi*, A. Morita

【はじめに】 Kohn-Sham の電子密度汎関数法(KS-DFT)は、これまで固体のみならず、原子、分子への応用においても多大な成功を取めてきた。これは言うまでもなく精度の良い交換相関汎関数が開発されたことによる。現行の交換相関汎関数の近似体系は、局所密度近似(LDA)にその出発点をおいている。LDA の要点は、電子がある場所で感じる交換相関ポテンシャルが、その場所の(局所的な)電子密度の値のみから決定されるという点にある。LDA はその単純さの割によく働くが、化学結合の解裂を記述する場合には深刻なエラーが発生することが知られている[1]。1つは静的相関誤差とよばれるものであり、もう1つは電子の非局在化誤差である。どちらも、総和が1の交換ホールが、解離する2つの原子上に分裂することがエラーの原因となっている。静的相関誤差は H_2 のような最も単純な分子の解離においてすら顕在化する。 H_2 の解離極限では交換ホールが2つの原子上に均等に分裂するので、一方のH原子の上に置かれた参照電子と交換ホールとのクーロンポテンシャルは、Hartree ポテンシャルとはキャンセルしない。これが静的相関誤差の原因である。LDA やその補正であるGGA は、それぞれ、空間的に局所、あるいは準局所な情報のみを基本変数とするので、遠方に分布する交換ホールをカウントすることは原理的に不可能である。従って、こうした難問を解決するにはLDA という出発点を変更する必要がある。

溶液論の中核をなす理論として、溶質周りの溶媒の密度汎関数法がある。最近、溶質—溶媒間の相互作用エネルギーの分布関数を変数とする溶液論が開発された[2]。この方法と平行に、原子核が作る引力ポテンシャルを座標として電子のエネルギー分布関数を構築し電子密度汎関数法を定式化することを考える。この新しい変数を用いると、空間的に非局所な電子密度の情報が考慮できるだろう。ただし、この方法をKS法の枠組みに適用すると、後でみるように等しいエネルギー座標を持つ超球面上で、交換相関ポテンシャルが等しくなるという厳しい制約が課せられる。本研究では、電子のエネルギー分布関数を基本変数とする交換汎関数を開発し、 H_2 分子の結合領域のエネルギーが正常に計算できるかを検証した。

【理論と方法】 系の原子核が作る静電ポテンシャル(外部ポテンシャル)を $v(\mathbf{r})$ とする時、電子のエネルギー分布関数 $n_v^e(\epsilon)$ を

$$n_v^e(\epsilon) = \int d\mathbf{r} \delta(\epsilon - v(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) \quad (1)$$

と定義する。ただし、式(1)において \mathbf{r} は電子の座標であり、 $n(\mathbf{r})$ は通常の電子密度である。また、エネルギー座標上の電子分布関数の外部ポテンシャル v 依存性を明示した。 $n_v^e(\epsilon)$ を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}^v[n_v^e]$ が与えられたとすると、Levy の探索にならって、基底状態のエネルギー E_0 を以下の最小化

$$E_0 = \min_{\Psi_{SD}} \left\{ \langle \Psi_{SD} | \hat{T} | \Psi_{SD} \rangle + J[n] + E_{xc}^e[n_v^e] + \int d\epsilon n_v^e(\epsilon) \epsilon \right\} \quad (2)$$

によって決定する。式(2)において、 Ψ_{SD} は単一の電子配置で記述される全電子波動関数であり、 J はクーロンポテンシャルである。式(2)の探索によって、 N 表示可能な電子のエネルギー分布関数の集合をくまなく探索することが可能である。式(2)からただちに、 Ψ_{SD} を構成する1電子波動関数 $\{\phi_i\}$ に対するKohn-Shamの波動方程式が導かれる。すなわち、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}^e(\epsilon) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3)$$

式(3)において、 $v_H(\mathbf{r})$ はHartreeポテンシャルである。また、 $v_{xc}^e(\epsilon)$ はエネルギー座標上で定義される交換相関ポテンシャルであり、 $E_{xc}^e[n_v^e]$ のエネルギー分布関数に関する汎関数微分

$$v_{xc}^e(\epsilon) \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}^e[n_v^e]}{\delta n_v^e(\epsilon)} \right|_{\epsilon=v(\mathbf{r})} \quad (4)$$

によって定義される。 $v_{xc}^e(\epsilon)$ はエネルギー座標 ϵ の等値面上で同一の値を持つことに注意されたい。式(3)および(4)の有効性を検証する為に、通常の電子密度に対して定義されたBecke-Roussel(BR)交換汎関数[3]をエネルギー分布関数を変数とする汎関数に修正し、 H_2 分子の結合領域のポテンシャルエネルギー計算に応用した。

【計算の詳細】 実空間グリッドを基底とするDFTプログラムに上記の交換汎関数を実装した。ただし、相関項は電子密度とその勾配を変数とする通常のLYP汎関数によって計算した。また、実空間グリッド上で定義された電子密度からエネルギー分布関数を得るために隣接グリッド間に5個の補間点を取り、多項式で補間した。H-H間の距離 R を変化させて、その結合エネルギーを計算し、オリジナルのBR交換汎関数の結果と比較した。

【結果と考察】 図1に平衡核間距離近傍における水素分子のエネルギーをプロットした。図によれば、エネルギー分布関数関数を変数とする新規な交換汎関数を用いた時のエネルギー曲線の振る舞いはオリジナルのBR交換汎関数のそれをよく再現することが分かる。しかも、それらの差は、GGA汎関数であるBLYPとオリジナルBRx-LYPとの差よりも小さい。式(4)で見たように、エネルギー分布関数を変数とする交換相関ポテンシャルはエネルギー座標の等値面上で等しい値を持つが、今回の計算は、その制約が殆どエネルギー計算に影響しないことを示しており、今後の汎関数開発に望みを持たせるものである。

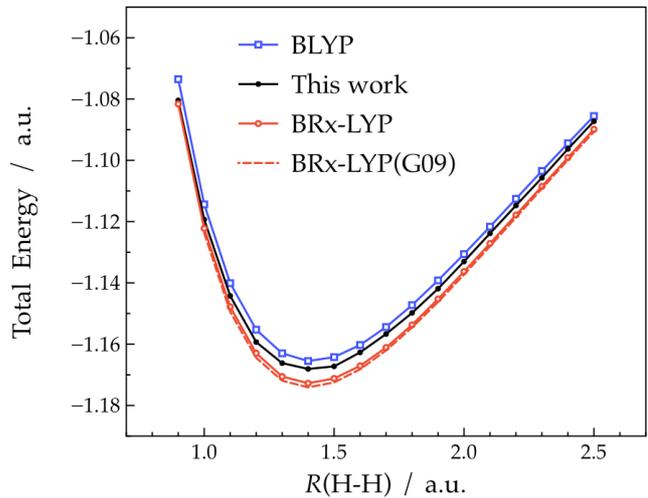


図1 水素分子のエネルギー曲線

【参考文献】

- [1] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Science*, **321**, 792-794(2008).
- [2] N. Matubayasi and M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **113**, 6070-6081(2000).
- [3] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A*, **39**, 3761-3767(1989).