

4P117

長距離補正密度汎関数法を用いた物性計算における HF 交換積分の解析

(理研 AICS) ○川島 雪生、平尾 公彦

Analysis of HF exchange in long-range corrected DFT calculation of electronic properties

(RIKEN AICS) ○Yukio Kawashima, Kimihiko Hirao

【序論】我々がこれまでに開発してきた長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)は従来の DFT 法が正確に記述できなかった電荷移動励起、超分極率や反応障壁などの物性値を精度よく記述できる事をこれまでに明らかにしてきた。その一方で、物性値の精度を大きく改善する HF 交換積分の導入は計算量を増加させ、より大規模な分子系に適用する上で大きな障害となる。そこで、長距離補正密度汎関数法における HF 交換積分が電子状態計算や物性計算においてどのような影響を与えるか調査する。LC-DFT の計算精度を保ちつつ、HF 交換積分の計算を極力削減できる計算手法を模索することを目的とする。

【計算方法】長距離補正密度汎関数法では、電子相互作用 $1/r_{12}$ を誤差関数の導入により、式(1)のように短距離成分と長距離成分に分割する。

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

右辺第一項の計算には DFT の交換汎関数、第二項には HF 交換積分を用いる。このままの形では交換積分の削減は難しいので、本研究では手始めに Henderson らが開発した middle range を考慮する LC-DFT[1]を我々が開発した LC-BOP 法に適用する。具体的には式(1)をさらに分割し、

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu_{\text{large}} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu_{\text{large}} r_{12}) - \text{erf}(\mu_{\text{small}} r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu_{\text{small}} r_{12})}{r_{12}} \quad (2)$$

第一項と第三項の計算に交換汎関数を、第二項に交換積分を用いる。第二項は 0 に収束するので交換積分の削減が見込める (図 1)。この手法を原子化エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力、化学反応障壁、励起エネルギーの計算に適用し、計算精度を損なわずに交換積分をそれくらい削減できるか μ_{large} と μ_{small} を変えながら解析を行った。

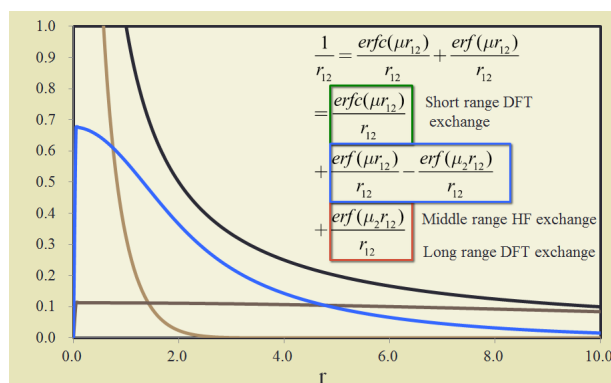


図 1 式(2)における各関数の形状

原子化エネルギー、イオン化エネルギーと電子親和力の計算精度の検証については、様々な小分子について LC-BOP 法で構造最適化計算を行った上で、それぞれの物理量を算出した。基底関数については aug-cc-VQZ を用いた。

化学反応における反応障壁の計算精度については、Truhlar らが提案した DBH24/08 のデータセット(水素移動反応障壁 HTBH38/08 データセットと NHTB38/08 データセットの一部)[2]を用いて検証を行った。

励起エネルギーにおける計算精度の検証については小分子の価電子励起やリユードベリ励起状態への励起エネルギーや分子内電荷移動ならびに分子間電荷移動励起状態への励起エネルギーを算出した。

【結果・考察】原子化エネルギーの計算結果を表に示す。下記の小分子の計算結果においては、middle range を導入した手法は LC-DFT と同等、もしくは LC-DFT の結果を改善することが分かった。その他の物性値や計算コストの削減などの解析については当日報告する。

表 LC-DFT で算出した原子化エネルギー(kcal/mol)

	LC-DFT	Middle Range LC-DFT						exptl
μ_{large}		0.60		0.70		0.80		-
μ_{small}	0.47	0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.10	-
LiH	60	60	59	59	59	59	58	58
LiF	145	139	137	137	135	135	133	139
HF	146	141	139	139	137	138	136	142
NH ₃	336	325	320	323	318	321	316	297
H ₂ O	239	231	228	228	225	226	223	233
CO	305	292	287	287	283	282	278	261
N ₂	291	273	268	266	261	260	255	227
H ₂ S	185	180	177	179	176	178	175	182
HCl	107	104	103	103	102	102	101	107

[1] T. H. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, A. Savin, J. Chem. Phys. **127**, 221103 (2007).

[2] J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput. **5**, 808-821 (2009).