

静的相関をシミュレートする電子密度交換汎関数の開発と実装

(東北大院・理) ○高橋 英明*, 森田 明弘

Development and implementation of the exchange-energy density
functional that simulates the static correlation
(Tohoku Univ.) ○H. Takahashi*, A. Morita

【はじめに】 Kohn-Sham の密度汎関数法(KS-DFT)の成否において、電子密度 n を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}[n]$ は決定的に重要であり、交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ ($\equiv \delta E_{xc}[n] / \delta n(\mathbf{r})$) は電子の交換と相関の効果を座標 $\mathbf{r}$ における局所ポテンシャルとして記述するものである。 $v_{xc}(\mathbf{r})$ は‘原理的には’非局所な電子密度 n の情報を用いて構築可能であるが、実際には $\mathbf{r}$ における電子密度やその勾配などの高々、準局所な情報のみを用いて計算される。現行の汎関数の近似体系が局所密度近似(LDA)に出発点を置いていることがその理由である。LDA はその単純さの割には有効だが、化学結合の解離など電子状態の擬縮重を伴う系や、余剰電荷を含む系においては、深刻なエラーを発生することが知られている。実際、LDA を基盤とするいかなる汎関数も H_2 や H_2^+ のような単純な分子の解離を定性的にも記述できない[1]。前者は静的相関誤差であり、後者は非局在化誤差(或いは自己相互作用誤差)とよばれる。どちらも、交換ホールが解離する2つの原子サイトに非局在化することがエラーの原因である。例えば 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、一方の水素原子上の交換ポテンシャルは、その原子上のHartreeポテンシャルとキャンセルしない。LDA や GGA は、空間的に局所な情報のみを基本変数とするので、遠位のサイトに存在する交換ホールを考慮することは原理的に不可能である。従って、これらの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。

我々は、溶液論で用いられる分布関数[2]に着想を得て、原子核が作る引力ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ を座標とする電子のエネルギー分布関数を構築し新たな電子密度汎関数法の定式化を行った[3]。この新しい変数によれば、空間的に非局所な電子密度の情報を考慮することが可能である。また、Parr らが指摘しているように外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の等値面は現象論的に $n(\mathbf{r})$ とほぼ平行であり、その限りにおいて電子密度をエネルギー座標上に射影することは通常の LDA の計算精度を損なわない。本研究では、新しい分布関数によって静的相関をシミュレートする汎関数を開発し、これを H_2 の結合解離の計算に応用したので発表する。

【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 $v(\mathbf{r})$ として、電子密度 $n(\mathbf{r})$ をエネルギー座標上に射影して、エネルギー電子密度 $n_e(\epsilon)$ を

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

と構築する。ただし、エネルギー座標上の電子分布 $n_e(\epsilon)$ は外部ポテンシャル v に依存することに注意されたい。 $n_e(\epsilon)$ を変数とする交換相関汎関数 $E_{xc}^v[n_e]$ が与えられると、相互作用の無い参照系の波動関数 Ψ_{SD} によって N 表示可能な $n_e(\epsilon)$ を構築し、この集合内を変分探索することで全エネルギーを最小化することが可能である。詳細は省くが、 Ψ_{SD} を構成する1電子波動関数 $\{\phi_i\}$ に対して Kohn-Sham と同様の波動方程式が導かれる。すなわち、

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

式(2)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, エネルギー座標 ϵ の等値面上で同一の値を持つ。

本研究では, H_2 分子の静的相関を考慮する為に, 孤立水素原子の電子密度 n_α^0 ($\alpha = 1, 2$) が与えられていることを前提とする。そうして, 系の交換エネルギー $E_x[n, \{n_\alpha^0\}]$ を以下のように, 2つの寄与の和に分解する。

$$E_x[n, \{n_\alpha^0\}] = E_x[n^0] + E_x^{\text{relax}} \quad (3)$$

式(3)の n^0 は2つの孤立電子密度 n_α^0 を緩和無しに, ある原子間距離 R に置いた時の全系の電子密度であり, n は距離 R での系の基底状態電子密度である。式(3)の右辺第2項 E_x^{relax} は, 電子密度が n^0 から n に緩和する際の交換エネルギーの変化を記述する。本研究の方法では, E_x^{relax} をエネルギー電子密度を変数とする汎関数で記述する。すなわち,

$$E_x^{\text{relax}} = E_x^e[n_e] - E_x^e[n_e^0] \quad (4)$$

n_e や n_e^0 を変数とする汎関数には上添字 e を付した。解離極限においては, スピン制限エネルギー電子密度 n_e と n_e^0 とは完全に一致するので式(4)は $R = \infty$ で原理的に消滅することに注意されたい。この方法では $E_x[n^0] - E_x^e[n_e^0]$ を静的相関を記述する汎関数と捉えることができる。

【計算の詳細】 H_2 の解離曲線を計算する為に, 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。式(4)の $E_x[n_e]$ は一様な電子ガスの交換汎関数をエネルギー電子密度用に修正したものをを用いた。また, 相関項は通常の電子密度を変数とする LYP 汎関数によって計算した。隣接するグリッドの間に5個の補間点を取り, 多項式補間によりエネルギー分布を構築した。H-H 間の距離 R に対して全エネルギーを計算し, CAS-PT2 の結果と比較した。

【結果と考察】 図1に水素分子の解離曲線をプロットした。静的相関(SC)を考慮する汎関数(RSLYP+SC)では, 解離に伴うエネルギー変化は 116.7 kcal/mol と計算される (実験値 = 109 kcal/mol)。これに対して, SC 無し(RSLYP)では, 151.7 kcal/mol であり, 静的相関誤差を 80% 以上, 減少させることが分かる。また, CAS-PT2 の結果と比較すると $R = \sim 3.0 \text{ \AA}$ 近傍でのエネルギーの収束が遅い。これは, SC 汎関数がこの領域で大きすぎるのが原因である。 $E_x[n_e]$ に対する勾配補正がこの振る舞いを改善できるかが, 今後の課題である。

【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] 高橋 英明 et al, 2E08: “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汎関数の開発”, 第8回分子科学討論会, 2014.

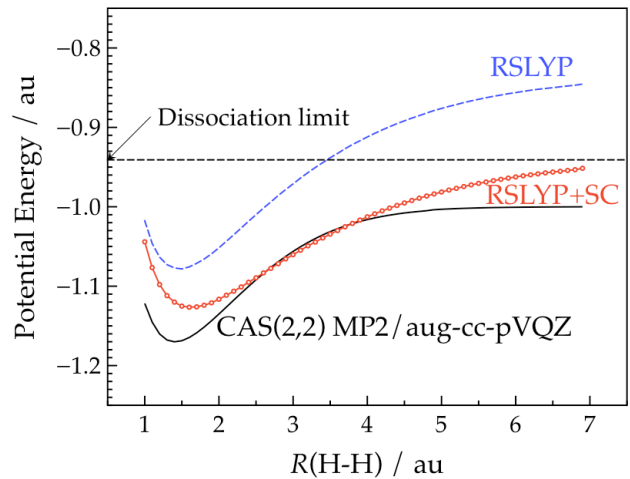


図1 水素分子の解離ポテンシャル曲線