

LPN identity の分子系への応用と解析

(筑波大化) ○ 下堂 靖代, 守橋 健二

[序] ESR スペクトル測定により観測される超微細結合定数 (hfcc) は、原子核上のスピン密度を直接反映する物理量である。近年、hfcc は、密度汎関数理論、Kohn-Sham(KS) 法により予測される場合が多くなりつつある。通常、核上のスピン密度は、局所的な演算子 δ 関数により求められるが、SCF の手続きで必要となる交換相関ポテンシャルは、核近傍で正しく振る舞わないことが報告されている [1]。また、従来、基底関数として用いられるガウス型関数 (GTO) による展開では、核近傍での性質が正しく近似されないことはよく知られている。したがって、DFT 計算で hfcc を予測する場合、このような核 cusp 上での不都合を避けることはできない。Liu-Parr-Nagy(LPN) [2] は、局所的問題の不都合を避け、全空間を積分して、核上の電荷密度を求める方法を提案している。しかし、LPN identity は、スピン密度や分子系に応用された例はない。ここでは、LPN identity を、原子や分子系の核上のスピン密度計算に応用した。

[計算方法] LPN identity では、核上の電子密度を計算する 4 つの等価な恒等式が導かれている。そのうち、最も容易に計算が実行できる式に基づくと、核上のスピン密度 $\rho^s(0)$ は、以下のようになる。

$$\begin{aligned}\rho^s(0) &= -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\mathbf{r} \cdot \nabla \rho^s(\mathbf{r})}{r^3} d\mathbf{r} \\ \rho^s(\mathbf{r}) &= \sum_{ij}^n P_{ij}^s \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (1)$$

ここで、 ρ^s および $\nabla \rho^s$ は、それぞれスピン密度関数と電子座標 $\mathbf{r}$ に関するその微分である。 P_{ij}^s はスピン密度行列、 χ_j は原子基底関数である。さらに、分子系における原子 N の核上のスピン密度 $\rho^s(\mathbf{R}_N)$ について、以下の式を導いた。分子系では、(1) 式は多中心積分となる。

$$\rho^s(\mathbf{R}_N) = -\frac{1}{4\pi} \sum_A \int w_A(\mathbf{r}) \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_N) \cdot \nabla \rho^s(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|^3} d\mathbf{r} = \sum_A \rho_A^s(\mathbf{R}_N) \quad (2)$$

ここでは、Becke の空間分割法を用い、一中心積分の和で表した。 $w_A(\mathbf{r})$ は、原子中心 A のもつファジーセル内での $\mathbf{r}$ における重み関数である。 $\mathbf{R}_N$ は原子 N の核座標である。

(1)、(2) 式を用いて、第一周期原子 (C, N, O, F) および開殻分子系 (CH, NH, OH) を対象とし、各核上のスピン密度計算を行った。スピン密度関数は、UHF 法および基本的な交換相関汎関数 (Slater, SVWN, Becke, BLYP, B0-LYP) を用いた KS 法により求めた。基底関数は、原子系には、6-31G、Chipman の [5s2p] および [6[†]s4[†]p]、Dunning の [5s3p]TZ、Huzinaga の (11s7p) を、分子系については、Huzinaga の (11s7p/8s) を用いた。また、分子系の構造パラメータには、実験値を採用した。

[結果] 実際に数値計算を行ったところ、第1周期原子の $\rho^s(0)$ および開殻分子系の $\rho^s(\mathbf{R}_N)$ は、それぞれ δ 関数演算子の期待値に等しい結果であった。なお、原子および分子系ともに、各核上の LPN 電荷密度もまた、 δ 関数の期待値に等しい結果であった。したがって、LPN identity には、 δ 関数の値を改善するような効果は期待できない。しかし、LPN identity を、 δ 関数演算子を作用させて求めた局所的な物理量を、非局所的な物理量として変換する方法とみなすことにより、以下のように従来の δ 関数演算子によるスピン密度計算では得られない情報を得ることができた。

ここでは、簡単のため、N 原子を例にとって説明をする。Table 1 には、(1) 式による $\rho^s(0)$ 計算結果を示した。Figure 1 は、N 原子の内殻領域について、核からの距離 r に対し (1) 式の被積分関数をプロファイルしたものである。原子のような球対称系では、(1) 式は以下のようにさらに簡単になる。

$$\rho^s(0) = - \int \frac{\partial \rho^s(r)}{\partial r} dr \quad (3)$$

LPN identity では、 $\rho^s(0)$ は全空間のスピン密度勾配と直接結びつく物理量であることがわかる。局所スピン密度近似 (LSDA) による Slater、SVWN を除くと、核近傍でのプロファイルは正の領域から負の領域へと急激に変化している。UHF のプロファイルは、正の領域は最も高く、負の領域は最も浅くなり、(1) 式による $\rho^s(0)$ は実験値を2倍近くも過大評価している。逆に、Slater、SVWN のプロファイルは、核近傍で負の領域に留まっており、 $\rho^s(0)$ は負と、定性的にも誤った結果が得られる。LSDA では、この核近傍でのスピン密度の急激な変化を記述できていない。このことが、LSDA に定性的に誤った結果を与える原因となっている。交換項に GGA を加えることにより、この定性的な誤りは解消されるものの、BLYP でも実験値の半分程度の値しか得られない。Table 1 と Figure 1 を比較すると、正の領域でのピークが高く、負の領域での谷が浅いほど、 $\rho^s(0)$ は大きくなっている。このことから、 $\rho^s(0)$ の大きさは、主に、この核近傍でのスピン密度勾配の大きさに支配されていることがわかった。

さらに、このように、LPN identity を用いることにより、計算方法の違いによる $\rho^s(0)$ および $\rho^s(\mathbf{R}_N)$ 計算値の相違を可視的に示すことが可能となり、また、これによりスピン密度値の相違の原因について明らかにすることができた。

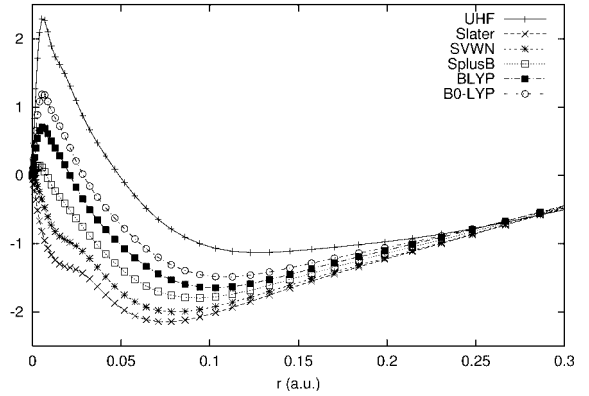


Figure 1 : Integrand of Eq.(1) for the N atom

Table 1 : $\rho^s(0)$ of the N atom obtained from calculating Eq.(1) with the (11s7p) basis set

	pure-DFT					hybrid-DFT	exptl
	UHF	Slater	SVWN	SplusB	BLYP	B0-LYP	
$\rho^s(0)$	0.1810	-0.0550	-0.0196	0.0212	0.0696	0.1048	0.09705

References

- [1] C. J. Umrigar, X. Gonze, *Phys. Rev. A* **50**, 3827 (1994).
- [2] S. Liu, R. G. Parr, A. Nagy, *Phys. Rev. A* **52**, 2645 (1995).