

LC-GGA のパラメータの最適化

(東大院・工) ○宋 鍾元, 廣沢 毅, 佐藤 健, 常田 貴夫, 平尾 公彦

【序】

密度汎関数法(DFT)は、HF 法と同程度の計算コストにより電子相関を含めた量子化学計算を可能とする計算方法であり、多くの量子化学計算に用いられている。しかし、DFT で用いられる交換相関汎関数は一電子関数であるため、二電子間の長距離相互作用を十分取り込むができず、そのことが DFT 計算に系統的誤差を与えてきた。本研究室では、交換汎関数に長距離電子間の交換相互作用を取り込む長距離補正(LC)法を開発し、DFT による van der Waals 結合の高精度再現をはじめて実現した。また、LC 法を時間依存密度汎関数法(TDDFT)に適用することで、通常の TDDFT の問題点とされてきた電荷移動励起エネルギー、Rydberg 励起エネルギー、振動子強度の過小評価の問題を解決することもできた[1]。

しかしながら、LC 法で短距離成分と長距離成分の分割に用いられているパラメータ μ は 0.33 を用いている。この値は同核 2 原子分子の結合距離を実験値との最小誤差を示す値であるために、G2-set(148 分子)での atomization energy の誤差が大きく、BLYP よりも精度が低い[2]。また、LC 法は反応障壁の計算でも、一部の反応系において大きな誤差を示したために、これまで使ったパラメータ μ の値を G2-set で最適化した。

本研究では、LC-GGA のパラメータ μ を atomization energy で最適化し、そのパラメータを化学反応障壁や化学反応エンタルピーに適用して、パラメータ μ の最適化を確認した。

【理論】

Kohn-Sham 法では、Hartree-Fock 交換積分は次式で定義される交換汎関数

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3\mathbf{R}$$

およびその積分核の電子密度による微分 $\delta E_x / \delta \rho_{\sigma}$ によって表される。ここで電子反発について誤差関数を用いて、短距離成分と長距離成分に分割する。

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

ここで、 μ は Hartree-Fock 交換積分による補正の度合いを決めるパラメータである。

したがって、交換積分は短距離成分 E_x^{sr} と長距離成分 E_x^{lr} の和となる。

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} \left\{ 1 - \frac{3}{8} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \text{erf} \left(\frac{1}{2a_{\sigma}} \right) + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) \exp \left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2} \right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 \right] \right\} d^3\mathbf{R}$$

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad a_{\sigma} = \frac{\mu}{6\sqrt{\pi}} \rho_{\sigma}^{-1/3} K_{\sigma}^{1/2}$$

【計算方法】

DFT 汎関数としては、BOP、BLYP に LC 法を適応させた LC-BOP, LC-BLYP を用いて各々の μ のパラメータを最適化した。G2-set に対して atomization energy(148 分子)を計算して RMS(Root Mean Square)誤差の最小値を示す μ の値を定めた。定めた μ の値を用いた LC-BOP を用いて 104 個の反応の反応障壁や 82 個の反応エンタルピーの計算を行って、 μ の値の最適化を確認した。すべての計算では基底関数として 6-311++G(2d,2p)を用いて計算した。

【計算結果】

atomization energy の RMS 誤差について最適化した μ の値は LC-BOP で 0.53、LC-BLYP で 0.59 になり、いずれにおいても atomization energy の誤差が大幅に減少した(Table 1)。相対 atomization energy の誤差について最適化した μ の値は LC-BOP では 0.47 が得られた。LC-BOP でそれぞれの atomization energy 誤差と相対 atomization energy 誤差による最適化で得られた $\mu=0.53$ と 0.47 を用いて 104 個の反応の反応障壁の計算と 82 個の反応エンタルピーの計算を行い、絶対誤差についてこれまで使った $\mu=0.33$ の LC-BOP と B3LYP より低い結果が得られた。

Table.1 G2set(148 分子)に対する atomization energy の誤差(kcal/mol)と相対 atomization energy の誤差(%)

μ		LC-BOP			BLYP	B3LYP
		0.33	0.47	0.53		
Atomization energy	MAE	17.91	8.56	6.99	7.40	5.30
	RMS	21.01	10.11	8.64	9.82	7.46
Rel-Energy ^a	RMS	7.10	4.82	5.29	5.06	3.47

^a. Rel-Energy: (calc-exp)/exp(%)

Table.2 104 個反応に対する反応障壁(kcal/mol)と 82 個反応に対する反応エンタルピー(kcal/mol)の誤差

μ		LC-BOP					B3LYP
		0.33	0.44	0.47	0.50	0.53	
Barrier Height	MAE	4.32	2.73	2.69	2.94	3.41	4.94
	RMS	5.26	3.52	3.64	3.96	4.45	5.82
Reaction Enthalpy	MAE	3.23	2.52	2.44	2.4	2.43	3.02
	RMS	4.17	3.31	3.21	3.2	3.25	3.88

1 Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. phys.*, **120**, 8425-8433 (2004).

2. T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. phys. Lett*, **393**, 51-57 (2004).