

グリッドを用いた新しいエネルギー密度解析

○今村 穰、高橋 明日香、中井 浩巳

早稲田大学理工学部化学科(169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

近年、計算機の発展や Order N 法の開発により大規模な電子状態計算が可能となっているが、得られた莫大な結果に対する解析手法の開発はあまり進んでいない。当研究室では、系全体のエネルギーを構成原子に分割するエネルギー密度解析(EDA)[1]を開発してきた。この EDA ではグリッドに基づく分割と、Mulliken population analysis (MPA)と類似の分割を併用している。しかし、MPA の分割部分は基底関数依存性が大きく、EDA 全体も大きく依存するという欠点を持つ。そこで本研究では従来の EDA の問題点を克服するため、全てのエネルギー項をグリッドに基づいて分割する新しい EDA、Grid-EDA[2]の提案を行う。

【理論】

EDA において、原子 A のエネルギーは以下のように与えられる。

$$E^A = E_{NN}^A + E_T^A + E_{NE}^A + E_{CLB}^A + c_{HF} E_{HFx}^A + c_{DFT} E_{xc}^A \quad (1)$$

従来の EDA では、DFT 交換相関汎関数 E_{xc}^A のみグリッドを用いて分割を行ってきた。本研究ではこの分割手法を他の項にも拡張する。例えば、一体相互作用の運動エネルギー E_T^A はグリッドの重み ω_g 、原子 A の Becke の partition function p_A を用いて以下のように分割される。

$$E_T^A \cong \sum_g \omega_g p_A(\mathbf{r}_g) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\nu^*(\mathbf{r}_g) \hat{T} \chi_\mu(\mathbf{r}_g) \quad (2)$$

二体相互作用であるクーロン相互作用 E_{CLB}^A 、Hartree-Fock (HF) 交換相互作用 E_{HFx}^A をグリッドのみを用いて精度良く見積るためには、莫大な数の 6 次元グリッドが必要とされる。本研究ではこれらの積分に pseudospectral (PS)法[3]を適用した。この PS 法では、解析積分と数値積分を組み合わせる以下のように E_{CLB}^A を見積る。

$$E_{CLB}^A \cong \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}1} \omega_{\mathbf{g}1} p_A(\mathbf{r}_{\mathbf{g}1}) \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \chi_\nu^*(\mathbf{r}_{\mathbf{g}1}) \chi_\mu(\mathbf{r}_{\mathbf{g}1}) \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} \int \frac{\chi_\sigma^*(\mathbf{r}_2) \chi_\lambda(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{\mathbf{g}1}|} d\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

E_{HFx}^A に関しても(3)式と同様の分割を行った。

【結果と考察】

基底関数依存性を検討するため、 Li_9^+ クラスターの中心 Li 原子に対する電子密度(q_{Li})とエネルギー密度(E_{Li})を異なる基底関数を用いて求めた(Fig. 1)。計算に用いた交換相関汎関数は B3LYP である。MPA により求められた q_{Li} 及び従来の EDA による E_{Li} は、基底関数に大きく依存する。特に 6-31G、6-31G(d,p)、6-311++G 及び 6-311++G(d,p) については q_{Li} が負の値をとるという非物理的な結果を与える。一方、今回の Grid-EDA では q_{Li} 及び E_{Li} は STO-3G を除いてどの基底関数においてもほぼ一定の値を与えた。以上の検討より、Grid-EDA が解析手法として信頼性が高いことが明らかになった。

[1] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

[2] Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* submitted.

[3] R. A. Friesner, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 39 (1985).

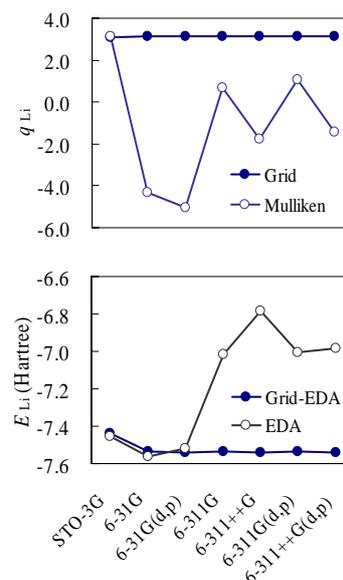


Fig. 1. Populations (top) and energy densities (bottom)