

情報理論に基づくエネルギー分割手法の開発

○今村穰¹、鈴木潤¹、中井浩巳^{1,2}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

【緒言】我々は解析手法として系の全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]を提案してきた。しかし、部分エネルギーは観測量ではないため、分割による任意性が結果に反映される。実際、我々もいくつかの分割方法^[2, 3]を検討してきたが、一長一短であった。本研究では情報理論の観点からエネルギー分割を検討し、原子から分子が形成される際の情報量の変化としてエネルギー変化を捉えることとした。更に本手法(IT-EDA)を用いて数値検証を行ったので報告する。

【理論】Parr らが行った情報理論を用いた Hirshfeld の分割関数の導出^[4]を示す。Promolecule の電子密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ に対する Kullback-Leibler (KL) 情報量を最小にすることで分子中の原子の電子密度 $\rho_k(\mathbf{r})$ を求める。

$$\delta \left\{ \sum_k^{\text{atom}} \int \rho_k(\mathbf{r}) \ln \left[\frac{\rho_k(\mathbf{r})}{\rho_{k,0}(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + \sum_k^{\text{atom}} \int \lambda_k(\mathbf{r}) \left(\rho(\mathbf{r}) - \sum_k^{\text{atom}} \rho_k(\mathbf{r}) \right) \right\} \quad (1)$$

ここで、全系の電子密度を再現する拘束条件を課した。最小化により得られた電子密度 $\rho_k(\mathbf{r})$ は、全電子密度に以下の分割関数 w_k を掛けたものとなる。

$$w_k^{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_k(\mathbf{r}) / \rho_{k,0}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

これは、Hirshfeld が直感的に提案した分割関数^[5]と一致する。本研究ではこれを更に Weizsäcker の運動エネルギー密度 τ の場合にも拡張を行った。基本的に電子密度の場合と同様に導出可能であり、分割関数は、以下ようになる。

$$w_k^{\tau}(\mathbf{r}) = \tau_k(\mathbf{r}) / \tau_{k,0}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

この分割関数を用いたエネルギー分割を IT-EDA とする。

【結果と考察】LiF 分子に対し、今回開発した IT-EDA と既存の EDA における基底関数依存性について比較検証を行った。エネルギー計算は、B3LYP 法で行った。Fig. 1 (a)には様々な基底関数で計算した Li 原子の電荷を、(b)には運動エネルギーの結果を示す。Fig. 1(a)に示すように、Becke の空間分割関数に基づく G-EDA の分割では、Li 原子の電荷が負の値を与え、Mulliken および Löwdin の密度解析に基づく M-EDA と L-EDA では強い基底関数依存性を示した。一方、IT-EDA の分割では化学的直感と矛盾しない正の電荷を与え、かつ基底関数依存性は殆ど無かった。次に Fig. 1(b)の運動エネルギーに関して、M-EDA と L-EDA では電荷の場合と同様に非物理的な基底関数依存性を示した。一方、G-EDA と IT-EDA では基底関数依存性が非常に小さかった。以上の検討から、IT-EDA はイオン性分子 LiF において汎用性の高い解析が可能なのことがわかった。

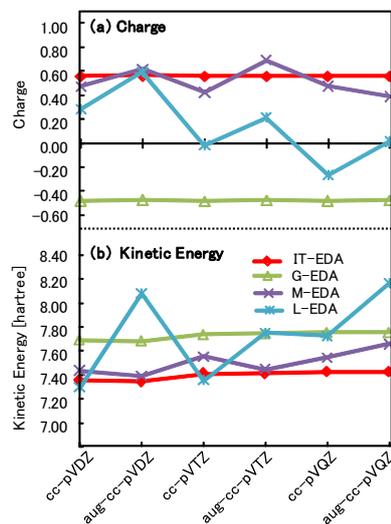


Fig. 1. Atomic charges and energy contributions of Li atom in a LiF molecule

[1] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002). [2] Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **126**, 034103 (2007). [3] Y. Kikuchi, Y. Imamura, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2464 (2009). [4] R. F. Nalewajski and R. G. Parr, *Proc. Natl. Sci. U. S. A.* **97**, 8879 (2000). [5] F. L. Hirshfeld, *Theo. Chim. Acta.* **44**, 129 (1977).