

密度汎関数理論における軌道エネルギーの 直線性条件を用いた汎関数の構築

○今村 穰¹、小林 理恵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】密度汎関数理論(DFT)において頻繁に用いられる global、range-separated (RS)、local hybrid 汎関数は、様々な化学・物理現象を高精度に記述する。我々の研究室でも CVR-B3LYP 汎関数^[1-3]を開発し、内殻励起等で精度の高い結果を報告した。しかし、それらの汎関数で用いる HF 交換項の割合は、基本的に数値検証に基づき決定されている。最近、我々は HF 交換項を軌道エネルギーの直線性条件から決定可能な orbital-specific (OS)汎関数^[4]を開発している。本研究では OS 汎関数の最近の進展を報告する。

【理論】Kohn-Sham DFT (KS-DFT)では HOMO の軌道エネルギー $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ が厳密に IP に一致する。このことから、以下の関係が類推される。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial f_i^2} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i} = 0 \quad (0 \leq f_i \leq 1) \quad (1)$$

ここで、 E 、 ε_i 、 f_i は全エネルギー、 i 番目の KS 軌道エネルギー及びその占有数である。HOMO の場合は厳密に式(1)が成立する。他の軌道の場合でも、直線性条件が事実上の自己相互作用の補正(SIC)となり改善が期待される。以下では、HF 交換項と組み合わせた軌道エネルギーを用いて議論を行う。

$$\varepsilon_i[\alpha_i] = (1 - \alpha_i)\varepsilon_i^{\text{DFT}} + \alpha_i\varepsilon_i^{\text{HF+DFTc}} \quad (2)$$

本研究では DFT 交換相関汎関数に、LC-BLYP 汎関数を用いる。ここで、 α_i 値は式(1)により決定する。

【結果と考察】OS hybrid 汎関数を用いて He_2^+ の結合エネルギーを求めた。基底関数として cc-pVTZ を用いた。Fig. 1 には各手法における He^+ 、 He 、 He_2^+ のエネルギーを示した。一般的な BLYP や B3LYP の汎関数では He_2^+ のエネルギーを安定に見積もり過ぎるのに対し、LC-BLYP ではすべての状態を過大評価することがわかった。HF 法は一電子系である He^+ に対しほぼ厳密なエネルギーを与えるが He 、 He_2^+ では電子相関を考慮していないため過大評価する。一方、OS hybrid 汎関数ではすべての系に対して精度の高いエネルギーを与えることがわかった。それらのエネルギーを用いて OS hybrid 汎関数の結合エネルギーを見積ったところ、55.35 kcal/mol となり、実験値との誤差が 0.73 kcal/mol と非常に精度の高い結果が得られた。

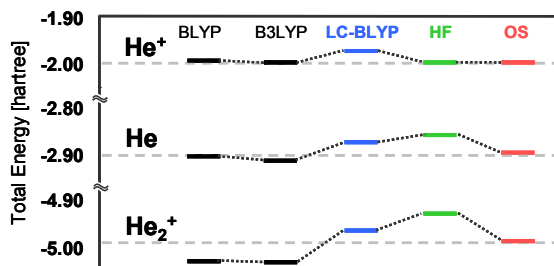


Fig. 1. Energy diagram of He^+ , He , and He_2^+

[1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124**, 094105 (2006).

[2] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 064109 (2006).

[3] A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 1295 (2007).

[4] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 124113 (2011).