

## 軌道エネルギーの直線性条件を満たす軌道特定汎関数の開発

### Development of orbital-specific functionals satisfying the linearity condition for orbital energies

今村 穰

Yutaka Imamura

理化学研究所 計算科学研究機構

Advanced Institute for Computational Science, RIKEN, 7-1-26,  
Minatogima-minami-machi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0047, Japan

【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。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おり、汎用性の点で問題が報告されている。最近、我々はその割合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[1-4]を提案してきた。本研究では、OS 汎関数の理論とイオン化ポテンシャル(IP)等の数値検証を報告する。

【理論】Kohn-Sham DFT (KS-DFT)では HOMO の軌道エネルギーが厳密に 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、 $E$ 、 $\varepsilon_i$ 、 $f_i$ 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。

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

DFT 交換相関汎関数に、LC-BLYP 汎関数を用いる。また、 $\alpha_i$ の値は式(1)により決定する。

【結果と考察】OS 汎関数を用いて内殻・価電子の軌道エネルギーの計算を行い、IP の実験値と比較をした。計算対象は、CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCHO, PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCl, OCS 分子であり、基底関数は cc-pCVTZ を用いた。BLYP や B3LYP 汎関数の場合、内殻軌道では 15 eV 以上の大きな誤差となり、価電子軌道でも 3 eV 以上の誤差となった。LC-BLYP 汎関数では、価電子の IP は精度良く記述したが、内殻軌道では誤差が大きかった。直線性条件を LC-BLYP に課したところ、内殻軌道でも、2.5 eV 以内、価電子軌道でも、0.35 eV 程度の誤差で精度良く再現することがわかった。以上から、LC-BLYP 等の DFT 交換相関汎関数の構築において直線性条件が重要な役割が果たすことが示された。

- [1] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, J. Chem. Phys., 134 (12), 124113 (2011).
- [2] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, Chem. Phys. Lett., 513 (1-3), 130-135 (2011).
- [3] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, J. Comput. Chem., 34, 1218-1225 (2013).
- [4] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, Int. J. Quant. Chem., 113 (3), 245-251 (2013).