

## Orbital-specific hybrid 汎関数の開発と数値検証

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>) ○小林理恵<sup>1</sup>, 今村穰<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1,2</sup>

【緒言】密度汎関数理論(DFT)において現在盛んに hybrid 汎関数が開発されており、領域分割(Range-separation) hybrid や軌道特定(Orbital-specific; OS) hybrid 汎関数ではこれまで記述が困難だった電荷移動・リドベルク・内殻励起および固体の電子状態の精度良い記述に成功してきた。当研究室においても数値検証に基づき HF 交換項の割合を決定した OS hybrid 汎関数 CVR-B3LYP<sup>[1,2]</sup>を開発してきた。最近、我々は軌道エネルギーが満たすべき物理的条件から HF 交換項の割合を非経験的に決定する新しい OS hybrid 汎関数を開発し、それを用いて得られた軌道エネルギーがイオン化ポテンシャル(IP)を精度良く再現することを報告<sup>[3,4]</sup>した。本研究では更に、軌道ごとに最適化された割合を用いた OS hybrid 汎関数の全エネルギー表現およびそれに基づく SCF 計算スキームを提案し、その数値検証を行なったので報告する。

【OS hybrid 汎関数の理論】DFT では Janak の定理から、全エネルギー  $E$  の  $i$  番目の軌道の占有数  $f_i$  による微分は、対応する Kohn-Sham 軌道のエネルギー  $\varepsilon_i$  と等しい。更に、HOMO の軌道エネルギーの場合、絶対値が IP と等価であり、占有数に依存しないことが証明されている。

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \varepsilon_i \quad \text{ただし、} \quad \frac{\partial E}{\partial f_{\text{HOMO}}} = \varepsilon_{\text{HOMO}} = -\text{IP} \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$  は最高占有軌道エネルギーである。HOMO の場合の類推から、厳密な Hohenberg-Kohn-Sham DFT では軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  は  $M-1 < N \leq M$  ( $M$  は整数)の区間で一定と考えられる。そこで軌道エネルギー  $\varepsilon_i$  において以下の物理的条件を課すことを考える。

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

OS hybrid 汎関数ではこの式(2)を用いて HF 交換項の割合  $a_{ii}$  を非経験的に決定する。軌道ごとに決定した割合  $a_{ij}$  を用いた交換相関汎関数のエネルギー表現は、以下ようになる。

$$\begin{aligned} E_{xc} = & \sum_i a_{ii} (-K_{ii,SR}) + \sum_{ij}^{i \neq j} a_{ij} (-K_{ij,SR}) \\ & + \sum_i (1 - a_{ii}) E_{x,SR}[\rho_i] + \sum_{ij}^{i \neq j} (1 - a_{ij}) (E_{x,SR}[\rho_{i+j}] - E_{x,SR}[\rho_i] - E_{x,SR}[\rho_j]) \\ & + \sum_{ij} (-K_{ij,LR}) + E_c \end{aligned} \quad (3)$$

ここで  $K$ ,  $E_x$ ,  $E_c$  はそれぞれ HF 交換項、DFT 交換項および相関項を示し、HF 交換項は軌道  $i, j$  の組み合わせで、DFT 交換項は密度  $\rho$  の違いで区別した。また SR/LR は誤差関数を用いてクーロン相互作用を分割した短距離/長距離項を示す。その分割の割合を決定するパラメータ  $\mu$  は 0.47 とした。非対角成分の係数  $a_{ij}$  は、対角成分  $a_{ii}$  と  $a_{jj}$  の平均値を採用した。本研究では、DFT 交換汎関数として Becke 汎関数を、相関汎関数として LYP 汎関数を用いた。式(3)のエネルギーを変分して得られる Fock 演算子は軌道に依存したパラメータを含む以下の表現となる。

$$F_i = h + 2J + a_{ii} V_{xc,i} + \sum_j (a_{ij} V_{xc,j}) \quad (4)$$

ここで  $h$  は 1 電子演算子、 $J$  はクーロン項を示す。上式で交換相関ポテンシャルは簡単のため  $V_{xc}$  と表した。式(4)に示すように軌道の数だけ Fock 演算子が生成される。本研究では、それらの Fock 演算子を変分的に解くために、Roothaan の結合演算法<sup>[5]</sup>を用いて統一演算子に変換するアプローチを採用した。新しく開発した OS hybrid 汎関数は量子化学プログラムパッケージ GAMESS に実装した。

[1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, H. Nakai, J. Chem. Phys., **124**, 094105 (2006). [2] A. Nakata, Y. Imamura, H. Nakai, J. Chem. Phys., **125**, 064109 (2006). [3] 今村穰, 小林理恵, 中井浩巳, 理論化学討論会(札幌), 2A3b (2010) [4] 小林理恵, 今村穰, 中井浩巳, 理論化学討論会(札幌), 1P32 (2010). [5] C. C. J. Roothaan, Revs. Modern Phys., **32**, 179 (1960).

【数値検証】軌道エネルギーおよび解離曲線に関して数値検証を行った。

**OS hybrid 汎関数の軌道エネルギー:** Table 1 に CO 分子の O1s 軌道, C1s 軌道, HOMO に対して決定した  $a$  および軌道エネルギーの値を示す。基底関数は cc-pCVTZ を使い、構造は B3LYP で最適化を行った。括弧内は実験値(IP)との差を示す。まず、最適化された  $a$  に関して議論を行う。O1s 軌道では 0.4673、C1s 軌道では 0.5363 となり、CVR-B3LYP で用いた 0.5 程度の値が得られ、HOMO でも同様に CVR-B3LYP の値に近い 0.1300 程度の値が得られた。CVR-B3LYP における HF 交換項の割合を物理的条件から得ることに成功した。次に、それぞれの軌道に対して最適化された  $a$  を用いて一つの Fock (single Fock; SF) で計算した結果と Roothaan の結合演算子法(merged Fock; MF) を用いて計算した結果に関して検討を行う。 $a_{\text{O1s}}$ ,  $a_{\text{C1s}}$  を用いて SF の計算をした場合、IP の実験値との誤差は内殻では 0.42-2.55 eV 程度、HOMO では相対的に大きな 0.99, 1.11 eV の誤差を与える。一方、HOMO に対して決定した  $a$  を用いた SF の計算では、HOMO の場合、0.42 eV 程度の小さい誤差を与えるが、内殻軌道に関しては 10 eV 以上の過小評価する。それらの結果に対し、MF を用いて計算した場合は、それぞれの軌道に対して最適化した  $a$  を用いるため内殻軌道も、HOMO でも妥当な精度で IP を再現することがわかった。

Table 1. Calculated orbital energies of CO by OS hybrid (in eV).

| Orbital | $a$    | single Fock (SF) |                       |                     | merged Fock (MF)      | Exptl. (IP) |
|---------|--------|------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-------------|
|         |        | $a_{\text{O1s}}$ | $a_{\text{C1s}}$      | $a_{\text{HOMO}}$   | OS                    |             |
| O1s     | 0.4673 | 540.23 (-2.34)   | 543.21 (0.64)         | 525.66 (-16.91)     | <b>539.83 (-2.74)</b> | 542.57      |
| C1s     | 0.5363 | 293.69 (-2.55)   | <b>295.82 (-0.42)</b> | 283.33 (-12.91)     | <b>295.22 (-1.02)</b> | 296.24      |
| HOMO    | 0.1300 | 15.00 (0.99)     | 15.12 (1.11)          | <b>14.43 (0.42)</b> | <b>14.45 (0.44)</b>   | 14.01       |

**OS hybrid 汎関数の解離曲線:** Fig.1 に  $\text{He}_2^+$  の解離曲線を示す。計算は HF, BLYP, B3LYP (CVR-B3LYP), LC-BLYP, OS hybrid の各手法で行った。また OS hybrid の係数  $a$  は各構造の HOMO に対して最適化した。基底関数は cc-pVTZ を用いた。BLYP や B3LYP では、解離極限に近づいてもエネルギーが下がるという非物理的な振る舞いを示す。一方、HF, LC-BLYP, OS hybrid では結合距離が十分に伸長してもエネルギーがほぼ一定となり、妥当な振る舞いを示す。Fig. 2 には各手法における  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{He}_2^+$  のエネルギーを、Table 2 にはゼロ点エネルギー(ZPE)補正した  $\text{He}_2^+$  の結合エネルギー( $D_0 = -E(\text{He}_2^+) + E(\text{He}) + E(\text{He}^+) + \text{ZPE}$ )を示した。Fig. 2 の点線はそれぞれの厳密な値または文献値<sup>[6,7]</sup>、Table 2 の括弧内は実験値からの誤差をそれぞれ表す。Fig. 2 より、BLYP や B3LYP では  $\text{He}_2^+$  のエネルギーを厳密な値より低く見積り、Table 2 に示したように結合エネルギーを過大評価する。LC-BLYP ではどの系も厳密な値より高く見積り、結果的に結合エネルギーを 15.7 kcal/mol 過大評価する。また HF は電子相関が考慮されていないため  $\text{He}$ ,  $\text{He}_2^+$  を過小評価し、結合エネルギーを 14.0 kcal/mol 過小評価する。一方、OS hybrid では、

どの系においても精度良く全エネルギーを見積り、結合エネルギーを 0.5 kcal/mol と非常に実験値に近い値を与えた。以上から、OS hybrid は正確に解離曲線および結合エネルギーが記述できることがわかった。

Table 2. Bond energies of  $\text{He}_2^+$

|                     | $D_0$ [kcal/mol] |
|---------------------|------------------|
| BLYP                | 81.6 (24.7)      |
| B3LYP               | 75.4 (18.5)      |
| LC-BLYP             | 72.6 (15.7)      |
| HF                  | 42.9 (-14.0)     |
| OS <sup>a, b)</sup> | 56.4 (-0.5)      |
| Exact               | 56.9 (-0.0)      |
| Exptl.              | 56.9             |

a) ZPE is estimated by LC-BLYP.

b)  $\text{He}^+$  is estimated by HF.

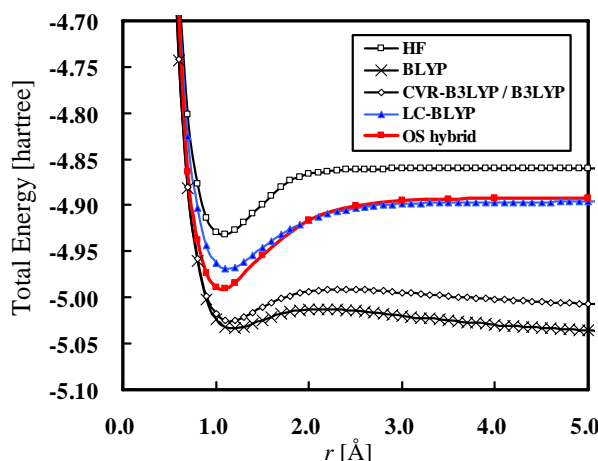


Fig. 1. Dissociation curves of  $\text{He}_2^+$

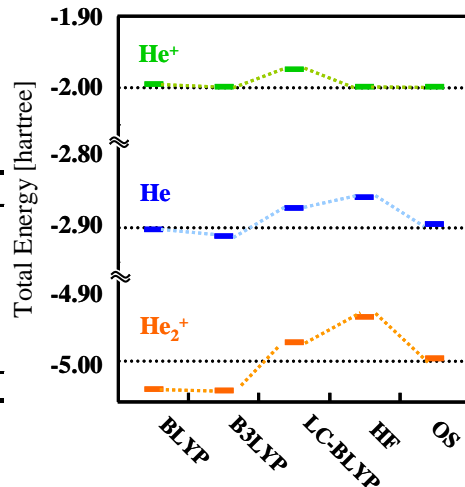


Fig. 2. Energy diagram of  $\text{He}^+$ ,  $\text{He}$ , and  $\text{He}_2^+$

[6] H. Nakashima, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **127**, 224104 (2007). [7] W. Cencek, J. Rychlewski, Chem. Phys. Lett. **320**, 549 (2000)