

軌道特定型密度汎関数理論の発展:SCFスキームの提案

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)○鈴木 健生¹, 飯塚 壮¹ 今村 穰¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

Development of orbital-specific density functional theory: A new SCF scheme

(Waseda Univ.¹, Waseda Univ. RISE², JST-CREST³)○Kensei Suzuki¹, Takeshi Iizuka¹, Yutaka Imamura¹, Hiromi Nakai^{1,2,3}

【緒言】密度汎関数理論(DFT)における Global hybrid 汎関数は 1990 年代に開発され、結合エネルギーを高精度に記述することから爆発的に用いられるようになった。2000 年頃には、さらに拡張した領域分割(Range-separated; RS) hybrid 汎関数や軌道特定(Orbital-specific; OS) hybrid 汎関数^[1-3]が開発され、電荷移動・リドベルグ・内殻励起および固体の電子状態の高精度な記述にも成功した。しかし、これらの hybrid 汎関数は、数値検証から決定された Hartree-Fock (HF)交換項の寄与を有しており、数値検証の対象外の物理・化学現象においては記述の精度の低下が確認された。それに対し、我々の研究室では HF 交換項の寄与を物理的条件である軌道エネルギーの直線性条件から決定する OS hybrid 汎関数^[4-7]を提案してきた。OS 汎関数では、直線性条件を介して非物理的な自己相互作用の補正を行うことで、これまで記述が困難であった内殻イオン化ポテンシャル・解離エネルギー・活性化エネルギーの高精度な見積りに成功してきた。OS 汎関数を用いた計算では複数の HF 交換項の割合に対し複数の Fock 演算子が現れるため、Roothaan の結合演算子アプローチを用いる特別な取り扱いを必要とした。本研究では、複数の直線性条件を満たす OS 汎関数に対する新しい自己無撞着場(SCF)のスキームを提案する。

【新しい SCF スキーム】

まず、OS 汎関数で用いられる軌道の直線性条件に関して説明する。Kohn-Sham DFT (KS-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 KS 軌道のエネルギー ε_i と等しいことがわかっている。

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

軌道エネルギー ε_i は電子数 N が $M-1 < N \leq M$ (M は整数)の区間で一定となり、以下の直線性条件が得られる。

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

HOMO の場合は厳密に式(2)が成立し、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。

本研究では、 N 個の全占有軌道に直線性条件を課すため、まずクーロン演算子を以下のような N 個の長距離(LR)・中距離(MR)・短距離(SR)成分に分割する。

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega_1 r)}{r}}_{\text{SR 成分}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_{N-1} r)}{r}}_{\text{LR 成分}} + \sum_i^{N-2} \left[\underbrace{\frac{\text{erf}(\omega_i r)}{r} - \frac{\text{erf}(\omega_{i+1} r)}{r}}_{\text{MR}_i \text{成分}} \right] \quad (3)$$

ω はそれぞれ領域分割パラメータである。ただし、 $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3 > \dots > \omega_{N-1}$ である。式(3)のクーロン演算子に対応する hybrid 交換汎関数は以下のように表現できる。

$$E_x = \alpha_1 E_{x,SR}^{HF} + (1-\alpha_1) E_{x,SR}^{DFT} + \alpha_N E_{x,LR}^{HF} + (1-\alpha_N) E_{x,LR}^{DFT} + \sum_i^{N-2} [\alpha_{i+1} E_{x,MRi}^{HF} + (1-\alpha_{i+1}) E_{x,MRi}^{DFT}] \quad (4)$$

対応する交換成分の軌道エネルギーは以下のように得られる。

$$\varepsilon_x = \alpha_1 \varepsilon_{x,SR}^{HF} + (1-\alpha_1) \varepsilon_{x,SR}^{DFT} + \alpha_N \varepsilon_{x,LR}^{HF} + (1-\alpha_N) \varepsilon_{x,LR}^{DFT} + \sum_i^{N-2} [\alpha_{i+1} \varepsilon_{x,MRi}^{HF} + (1-\alpha_{i+1}) \varepsilon_{x,MRi}^{DFT}] \quad (5)$$

式(5) 中の N 個の未知数 $\{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N\}$ を、式(2) の N 個の直線性条件により決定する。軌道エネルギーの占有数微分は数値微分 ($\Delta f = 0.0001$) により求め、未知数 α の最適化にはブレント法を用いた。

【数値検証】

Ne 原子の 1s 軌道および HOMO の 2 つの直線性条件を用いて HF 交換項の割合を決定する予備的検討を行なった。Table 1 に OS hybrid 汎関数で得られた Ne 原子の内殻軌道 1s および HOMO の軌道エネルギーの絶対値を示す。丸括弧、角括弧内はイオン化ポテンシャル(IP)の実験値からの誤差および α 値を表す。OS 汎関数の基底の交換相関汎関数として、LC-BLYP を用いた。誤差関数で用いる距離分割パラメータ ω は 0.47 とした。比較のため、実験値および LC-BLYP, CV-B3LYP で得られた結果も示した。用いた基底関数は cc-pCVTZ である。LC-BLYP, CV-B3LYP は、Ne の 1s 軌道エネルギーをそれぞれ 33.59, 8.81 eV ほど実験値を過小評価したのに対し、OS 汎関数では 870.58 eV と、0.5 eV 以内の誤差で見積もることに成功した。HOMO の場合も、LC-BLYP, CV-B3LYP とともに IP を過小評価し、19.20 eV, 18.45 eV となった。一方、OS 汎関数は 20.97 eV と見積もり、実験値の 21.56 eV を精度良く再現した。両軌道の場合とも、直線性条件を課した OS 汎関数がより精度良く IP を見積もることがわかった。

次に OS 汎関数で決定した α に関して議論する。Ne の内殻軌道 1s の α 値は 0.629 となった。これは、CV-B3LYP が第 2 周期の内殻軌道に対して用いる α 値の 0.5 より大きいことがわかる。HF 交換項の割合が大きいと、IP も若干過大評価になったと考えられる。HOMO では、 α 値は 0.800 となった。直線性条件を近似的に満たすと言われている LC-BLYP の α 値 1.0 より若干小さい値となった。

以上の検討から、OS hybrid 汎関数の新しい SCF スキームにより直線性条件を満たす軌道および軌道エネルギーを得られることがわかった。発表では、さらにすべての Ne 原子の軌道に直線性条件を課す場合および長距離成分 α 値を 1.0 に固定した場合の検討を行い、報告する予定である。

Table 1 Ne IPs (eV) and α_i used by LC-BLYP, CV-B3LYP and OS hybrid functionals

Orbital	LC-BLYP	CV-B3LYP	OS	Exptl.
1s	836.61 (-33.59) [0.0]	861.39 (-8.81) [0.5]	870.58 (0.38) [0.629]	870.2
HOMO	19.20 (-2.36) [1.0]	18.45 (-3.11) [0.2]	20.97 (-0.59) [0.800]	21.56

【参考文献】

- [1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124**, 094104 (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. Theor. Comp.* **3**, 1295 (2007).
- [4] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 124113 (2011).
- [5] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 130 (2011).
- [6] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem. in press*.
- [7] Y. Imamura, H. Nakai, *Progress in Theoretical Chemistry and Physics. in press*.