

課題名 (タイトル) :

## 高精度内殻励起状態計算のための自己相互作用補正法の開発

## Modified regional self-interaction corrected TDDFT calculations for core-excited states

利用者氏名 : 中田 彩子

所属 : 和光研究所 基幹研究所 次世代分子理論特別研究ユニット

## 1. 本課題の研究の背景、目的

内殻励起スペクトルは分子の構造決定や反応ダイナミクス解析などに幅広く利用されている。内殻励起スペクトルを理論的に予測するには、内殻励起状態が高エネルギー励起状態であるため、通常の励起状態計算よりも高精度な理論、大きな計算コストが必要とされる。時間依存密度汎関数(TDDFT)法は少ない計算コストで定量的な結果を与えることから現在低エネルギー励起状態の計算に多く用いられているが、既存の汎関数では内殻励起状態を適切に記述できないことが知られている。これは、既存の汎関数では核近傍での自己相互作用誤差(SIE)が大きいためである。本課題では、内殻励起状態計算のための新しい汎関数の開発を行い、理論計算による内殻励起スペクトルの高精度な予測を試みる。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

SIEの大きさを各空間領域で見積もり、誤差の大きいところでは汎関数を水素様原子に関する厳密な交換エネルギーの表式に置き換えることによってSIEを取り除くmodified regional self-interaction correction (mRSIC)法を開発した。また、計算の安定性を高めて、内殻励起状態に加えて内殻イオン化状態も高精度に記述するため、Hartree-Fock (HF)交換エネルギーを用いたpseudo-spectral RSIC (PSRSIC)法を開発した。これらの方法と、Rydberg励起や電荷移動励起を高精度に記述することのできる長距離補正(LC)法を組み合わせた。以上の方法をGAMESS ver. 2008に実装し、TDDFT法を用いてテスト分子の内殻励起状態計算を行い、実験結果との比較から同方法の汎用性を検証した。

## 3. 結果

第2周期元素からの内殻励起エネルギーに関

して、従来の汎関数では10~20 eV程度の計算誤差があったのに対し、本方法では1eV程度の誤差で高精度に内殻励起スペクトルを再現することができた(図1)。また、価電子励起・Rydberg励起・電荷移動励起についても、従来のLC法と同様に高精度に記述することができた。mRSIC法では再現の難しかった内殻イオン化エネルギーに関してもPSRSIC法では定量的な結果が得られた。

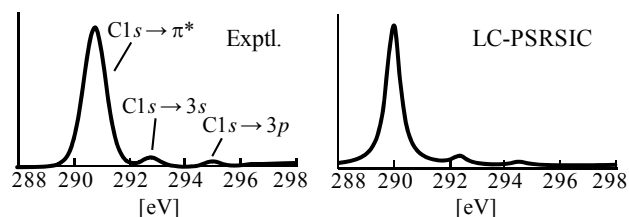


図1. CO<sub>2</sub>分子のC原子からの内殻励起スペクトル

## 4. まとめ

自己相互作用誤差の大きい領域の交換エネルギーを水素様原子の交換エネルギーを用いて補正したmRSIC法、HF交換エネルギーを用いて補正したPSRSIC法を開発した。これらの方法をLC法と組み合わせることにより、内殻・価電子・Rydberg・電荷移動励起のどの状態に関しても高精度に記述することができる汎用性の高い汎関数を開発することができた。

## 5. 継続利用における現在の状況と今後の展望

今回開発したmRSIC法、PSRSIC法は、現在はエネルギーなどの零次のプロパティのみ計算可能である。今後は、mRSIC法、PSRSIC法に関するエネルギー勾配を用い、内殻励起状態と同じくSIEが誤差の大きな原因である反応遷移状態における構造最適化計算を行う予定である。また、スピン-軌道相互作用を考慮した相対論的励起状態計算を行うことにより、相対論効果を考慮した内殻励起状態計算の精度向上を目指す。

平成 21 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

題名 Modified Regional Self-Interaction Correction Method Based on the Pseudospectral Method

著者 Ayako Nakata, Takao Tsuneda, and Kimihiko Hirao

掲載雑誌 J. Phys. Chem. A, *in press*.