

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、関係するプロジェクトとの関係

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の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。また、スピン軌道(SO)相互作用による内殻励起スペクトルの分裂を取り扱うために、相対論に基づく励起状態計算の実装を試みる。

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 pseudo-spectral (PS)法を用いて Hartree-Fock (HF)交換エネルギーに置き換えることによって SIE を取り除く PS regional self-interaction correction (PSRSIC)法を開発した。この方法と、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 に実装した。密度汎関数(DFT)法により軌道エネルギーからイオン化エネルギーを、また TDDFT 法により内殻励起エネルギーをテスト分子に関して計算し、実験結果との比較から同方法の汎用性を検証した。また、LC 法

を用いた SO 相互作用を含む相対論的 DFT、TDDFT 計算を GAMESS ver. 2009 に実装し、精度の検証を行った。

3. 結果

第 2 周期元素からの内殻イオン化エネルギーを軌道エネルギーから見積もった結果、従来の汎関数では内殻領域における SIE が非常に大きいため 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再現することができた。また、原子に関する相対論的 SO-TDDFT 計算では、核電荷が大きい元素になるほど LC 法の効果は大きく、SO 相互作用によって分裂したイオン化エネルギーや励起エネルギーを高精度に再現できることが示された。

4. まとめ

SIE の大きい領域の交換エネルギーを 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、内殻励起、内殻イオン化エネルギーとも高精度に計算することが可能となった。また、LC 法を SO 相互作用を含む DFT、TDDFT 法に拡張することにより、特に重元素に関して LC 法による改善効果が高いことが分かった。

5. 今後の計画・展望

今回開発した PSRSIC 法とスピン軌道相互作用 LC-TDDFT 計算とを組み合わせることによって、内殻励起スペクトルにおける相対論効果によるピーク分裂に関する検証を行う。また、りん光現象などのスピン禁制遷移に関する応用計算を行う。

平成 22 年度 RICC 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

発表者名 Ayako Nakata, Takao Tsuneda, Kimihiko Hirao,

講演題目 “Long-range corrected time-dependent density functional theory with spin-orbit couplings”

会議名 American Physical Society March Meeting 2011

年月・場所 Dallas, Texas, USA, March 25, 2011.