

【緒言】密度汎関数理論(DFT)は、短い計算時間で定量的な結果を与えることから、量子化学計算において現在最も利用されている理論である。しかし、従来の汎関数を用いた DFT 計算には様々な問題が指摘されてきた。それら多くの問題を解決する方法として長距離補正(LC)法があるが、それでも解決しない問題として内殻励起エネルギーの過小評価が知られている。原因としては、本来存在しないはずの自己相互作用誤差(SIE)が含まれていることが考えられる。SIE を取り除く方法として様々な方法が提案されてきた。領域的自己相互作用補正(RSIC)法^[1]は、自己相互作用に支配された空間領域(SI 領域)に存在する電子は水素原子の 1s 軌道のように振舞うと仮定し、それらの電子の交換エネルギーを 1s 軌道について厳密な自己交換エネルギー^[2]で置き換えることによって各空間領域で SIE を取り除く方法である。しかし従来の RSIC 法では、内殻軌道に関しては改善することができなかった。本研究では、自己交換エネルギーを 1s 軌道以外についても厳密な表現に変え、核電子カusp付近における Gauss 基底関数への依存性を取り去ることにより、RSIC 法の問題を解決した修正 RSIC (mRSIC)法を提案する。

【方法】RSIC 法では、自己相互作用する電子について運動エネルギー密度 τ が Weizsäcker 運動エネルギー密度 τ^W に近づくことを利用し、 $t = \tau / \tau^W$ を用いた分割関数によって SI 領域を判別する。

$$f = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left[\frac{5(t-a)}{1-a} \right] \right) \quad (0 < a < 1)$$

この分割関数 f を用いて交換エネルギー ε_x は次式のように表わされる。

$$\varepsilon_x^{\text{SIC}}(\mathbf{R}) = f \varepsilon_x^{\text{SI}}(\mathbf{R}) + (1-f) \varepsilon_x^{\text{DFT}}(\mathbf{R})$$

ここで、 $\varepsilon_x^{\text{DFT}}$ は通常の交換汎関数による交換エネルギーである。自己交換エネルギー $\varepsilon_x^{\text{SI}}$ に関しては、従来の RSIC 法では 1s 軌道について厳密な自己交換エネルギーを用いている。

$$\varepsilon_x^{\text{SI}}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2R} \{1 - (1 + \alpha R) e^{-2\alpha R}\}$$

R は原子核からの距離である。今回の mRSIC 法では、SI 領域では他軌道との相互作用のない軌道は 1s 軌道以外の軌道であっても水素類似原子に近い振舞いをすることを利用し、量子数の大きい軌道に関しても厳密な交換エネルギー密度を用いる。

$$\varepsilon_x^{2s}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{3}{4}ZR + \frac{1}{4}Z^2R^2 + \frac{1}{8}Z^3R^3 \right) e^{-ZR} \right\}$$

$$\varepsilon_x^{2p}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2R} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{3}{4}ZR + \frac{1}{4}Z^2R^2 + \frac{1}{24}Z^3R^3 \right) e^{-ZR} \right\}$$

全 $\varepsilon_x^{\text{SI}}$ は、各軌道のエネルギー密度の和で与えられる。

$$\varepsilon_x^{\text{SI}}(\mathbf{R}) = \sum_i^{\text{Orbital}} \rho_i(\mathbf{R}) \varepsilon_i(\mathbf{R})$$

またポテンシャルに関しては、 R を媒介変数として

$$v_x^{\text{SI}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial \varepsilon_x^{\text{SI}}(\mathbf{R})}{\partial \rho_i^{\text{Gaussian}}(\mathbf{R})} + \frac{\partial \varepsilon_x^{\text{SI}}(\mathbf{R})}{\partial (\nabla \rho_i^{\text{Gaussian}}(\mathbf{R}))}$$

のように求めた。この mRSIC 法を LC 法と組み合わせることにより、LC 法で補正されない領域に関して自己相互作用補正を行った。

【結果】 BOP, LC-BOP, LC-RSIC 及び LC-mRSIC 汎関数を用いて C_2H_2 , C_2H_4 , CO_2 , N_2 , NH_3 , H_2O , F_2 及び HF 分子の内殻励起エネルギーを計算した。基底関数には cc-pVTZ+DH-Rydberg を用いた。図 1 に LC-RSIC 及び LC-mRSIC における実験値からの誤差と閾値 a との関係を元素ごとに示す。

LC-RSIC では、元素の種類に依らず a の値による誤差の変化は小さく、どのような a の値を用いても 20eV 以上過小評価している。一方 LC-mRSIC における誤差は a の値に大きく依存しており、適切な a の値は元素の種類によって異なる。また図 1 より、誤差がゼロとなるような a は原子番号 Z に対しほぼ等間隔であるので、 $a = bZ + c$ として表せるはずである。最小二乗法を用いて求めた結果、 a は

$$a = -0.005Z + 1.017$$

となった。この a を用いた LC-mRSIC

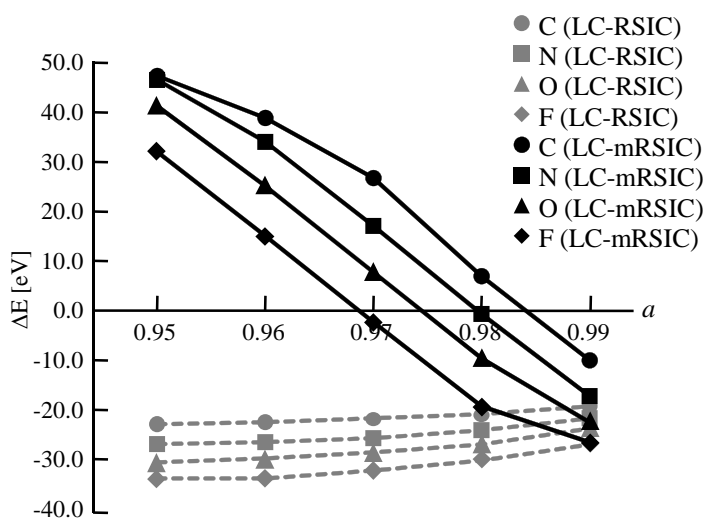


図 1. 各 a (0.95 – 0.99) における LC-RSIC 及び LC-mRSIC による内殻励起エネルギーの誤差。

及び BOP, LC-BOP, LC-RSIC を用いた TDDFT 計算による標準的な分子の内殻励起エネルギーの計算結果を Table 1 に示す。LC-BOP や LC-RSIC では BOP の過小評価を改善できず、20eV 前後の誤差を与えた。一方 LC-mRSIC は、平均絶対誤差(MAE)が 1.5 eV と、大幅に改善することに成功した。また、価電子励起に関しても、従来の LC-BOP では MAE が 0.4 eV であったのに対し、LC-mRSIC では 0.5 eV であり、価電子に関しても精度を保つことが確認できた。以上より、LC-mRSIC 法を用いた TDDFT 計算によって、内殻励起と価電子励起をともに高精度に再現することに成功した。

Table 1. Core-excitation energies by BOP, LC-BOP, LC-RSIC, and LC-mRSIC [eV].

Molecule	Transition	BOP	LC-BOP	LC-RSIC ^a	LC-mRSIC	Exptl.
C_2H_2	$C1s \rightarrow \pi^*$	269.7 (-16.1)	269.7 (-16.1)	267.3 (-18.5)	283.4 (-2.4)	285.8
	$C1s \rightarrow 3p\pi$	273.1 (-15.6)	271.9 (-16.8)	269.6 (-19.1)	285.6 (-3.1)	288.7
C_2H_4	$C1s \rightarrow \pi^*$	268.9 (-15.8)	268.8 (-15.9)	266.4 (-18.3)	283.2 (-1.5)	284.7
	$C1s \rightarrow 3s\sigma$	270.2 (-16.9)	270.6 (-16.5)	268.4 (-18.7)	285.0 (-2.1)	287.1
N_2	$N1s \rightarrow \pi^*$	382.4 (-18.6)	382.2 (-18.8)	380.2 (-20.8)	403.3 (+2.3)	401.0
	$N1s \rightarrow 3p\pi$	384.5 (-22.6)	385.8 (-21.3)	384.0 (-23.1)	406.9 (-0.2)	407.1
H_2O	$O1s \rightarrow 3s$	510.3 (-23.7)	510.8 (-23.2)	509.9 (-24.1)	533.6 (-0.4)	534.0
	$O1s \rightarrow 3p_b_2$	511.9 (-24.0)	512.4 (-23.5)	512.0 (-23.9)	535.8 (-0.1)	535.9
ME ^b		-19.2	-19.0	-20.8	-0.9	
MAE ^c		19.2	19.0	20.8	1.5	

^a LC-RSIC ($a=0.99$). ^b Mean error. ^c Mean absolute error.