

露わに 관련된二次のダイソン自己エネルギーによる イオン化ポテンシャルの計算

(神戸大院システム情報) ○大西裕也, 天能精一郎

Evaluation of Ionization Potential by Explicitly Correlated Second-Order Dyson Self-energy

(Kobe Univ.) ○Yu-ya Ohnishi, Seiichiro Ten-no

【背景】 イオン化ポテンシャルは分子の特性を表す重要な物性値の一つであり、有機電子デバイス
の正孔輸送材料や有機薄膜太陽電池のドナー分子の性能など様々な現象に直接かかわるため、これを
正確に見積もることは理論・計算化学が負うべき一つの課題である。しかしながら、現在のところ、
簡便に計算できる手法としては、Koopmans の定理に従って Hartree-Fock (HF)法の軌道エネルギーや密
度汎関数理論(DFT)の Kohn-Sham 軌道エネルギーを用いるのが一般的であり、定量性という面ではい
ささか心もとない。HF 法の Koopmans の定理に基づいて得られるイオン化ポテンシャルを補正するた
めには Dyson 自己エネルギーを求める方法があるが、小さな基底関数を用いた過去の研究において計
算コストに対して望ましい結果が得られなかったために、現在ではそれほど積極的に用いられていな
い。しかし、以下で示すように Dyson 自己エネルギーは完全基底極限をとれば非常によい結果をもた
らすことができるため、本研究では、比較的小さな基底関数で完全基底極限と同等の結果が得られる
露わに 관련된電子状態理論を Dyson 自己エネルギーに適用し、正確なイオン化ポテンシャルを算出
することを目的とした。

【理論】 Dyson 自己エネルギーを考慮することによって、相関効果を含んだ軌道エネルギー、即ち
準粒子エネルギー ($\epsilon_p^{D(2)}$) を求めることができる。

$$\epsilon_p^{D(2)} = \epsilon_p^{\text{HF}} + \epsilon_p^{(2)} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_p^{HF} と $\epsilon_p^{(2)}$ はそれぞれ HF 軌道エネルギーと二次の Dyson 自己エネルギーであり、 k 番目の占有
軌道に対する二次の Dyson 自己エネルギーは次の式で求めることができる。

$$\epsilon_k^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_j^{\text{occ.}} \sum_{a,b}^{\text{vir.}} \frac{\langle ab || kj \rangle \langle kj || ab \rangle}{\epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_j^{\text{HF}} - \epsilon_a^{\text{HF}} - \epsilon_b^{\text{HF}}} - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\text{occ.}} \sum_b^{\text{vir.}} \frac{\langle ij || kb \rangle \langle kb || ij \rangle}{\epsilon_i^{\text{HF}} + \epsilon_j^{\text{HF}} - \epsilon_k^{\text{HF}} - \epsilon_b^{\text{HF}}} \quad (2)$$

ここで i, j, k は占有軌道を、 a, b は仮想軌道を表し、 $\langle pq || rs \rangle$ はスピン軌道表現での反対称化された二
電子積分である。式(2)の右辺のうち第一項が基底関数に対する収束が遅い項であり、この項に対する
露わに 관련된電子状態理論から得られる F12 補正 (ϵ_k^{F12}) は次式で与えられる。

$$\epsilon_k^{\text{F12}} = \sum_j^{\text{occ.}} \{ \langle kj | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} \hat{R}_{12} | kj \rangle - \langle kj | r_{12}^{-1} \hat{Q}_{12} \hat{R}_{12} | jk \rangle \} \quad (3)$$

ここで、 \hat{Q}_{12} は強い直交化射影演算子、 \hat{R}_{12} は相関因子を含んだ rational generator である[1]。以上の結
果をまとめると、露わに 관련된二次の Dyson 準粒子エネルギーは次式で求められる。

$$\epsilon_k^{D(2)-\text{F12}} = \epsilon_k^{\text{HF}} + \epsilon_k^{(2)} + \epsilon_k^{\text{F12}} \quad (4)$$

【計算の詳細】 本手法は GELLAN プログラムに超並列実装し、計算は京コンピュータを用いて行った。構造最適化および参照とするための DFT 計算は、研究室保有のワークステーション上で Gaussian09 プログラムを用いて行った。計算対象の分子は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、コロネン、オバレン、C₆₀ フラーレン、および様々な長さのオリゴチオフェンである。

【結果と考察】 FIG. 1 はベンゼンの最高被占軌道(HOMO)のイオン化ポテンシャルを aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6)基底を用いて計算したものである。青線で示した HF によるイオン化ポテンシャルは、基底のサイズによらずほぼ一定値 (9.178 eV)を示し、実験値(9.244 eV)[2]との差は 0.066 eV とかなり小さい。これはベンゼンに対して Koopmans の定理が有効であることを示している。一方、黒線で示した F12 補正を施さない二次の Dyson 準粒子エネルギーは、aug-cc-pVDZ を用いた場合には、8.820 eV となり HF よりもむしろ悪い結果となってしまう。しかしながら、図中に示されているように完全基底極限(CBS limit)と実験値はよく一致するため、背景で述べたように、完全基底極限をとれば二次の Dyson 準粒子エネルギーはイオン化ポテンシャルの算出方法として有用な手法であることがわかる。このような基底関数に対する遅い収束性は、赤線で示した F12 補正を加えた二次の Dyson 準粒子エネルギーでは大きく改善され、aug-cc-pVTZ での 9.238 eV は、基底関数極限である 9.255 eV と比べて僅かに 0.017 eV の差しかなく、本研究で新たに導出および実装した手法によって、現実的な基底関数のサイズで完全基底極限に近い結果を得ることができた。その他の多環芳香族炭化水素類についても D(2)-F12 法は、実験値と比べて良好なイオン化ポテンシャルを導いた。C₆₀ フラーレンについては、実験値が 7.58 eV であるのに対し、HF では 7.765 eV、D(2)-F12 では 7.127 eV となり、D(2)-F12 による摂動補正が過大であることが示唆される。

FIG. 2 はオリゴチオフェンの HOMO のイオン化ポテンシャルをチオフェン環の数毎に示したものである。BLYP と B3LYP はよく知られているようにイオン化ポテンシャルをかなり過小評価する。CAM-B3LYP ではいくぶんかは改善されるが、HF や D(2)-F12 に比べると実験値[3,4]からの乖離は大きい。一方で HF と D(2)-F12 は互いによく似た数値を示し、共に実験値に近い値を導いた。このことは HF の Koopmans の定理と D(2)-F12 法はオリゴチオフェンのイオン化ポテンシャルの算出に対しても有効な手法であることを意味している。

【参考文献】

- [1] S. Ten-no and J. Noga, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 114–125 (2012). [2] G. I. Nemeth, H. L. Selzel, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **215**, 151–155 (1993). [3] J. Yang, J. Li, and Y. Mo, J. Chem. Phys. **125**, 174313 (2006). [4] R. Telesca et al., Phys. Rev. B **63**, 155112 (2001)

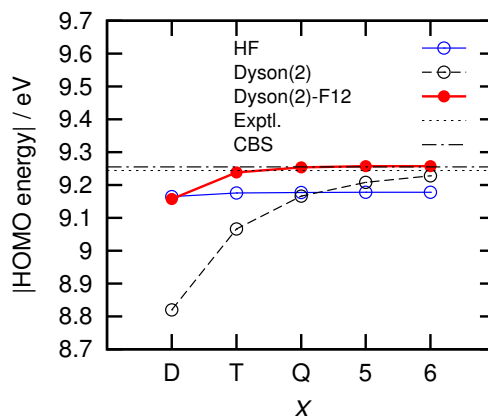


FIG. 1. Basis set dependences of ionization potential of HOMO of benzene calculated by the HF (blue), D(2) (black), D(2)-F12 (red) methods.

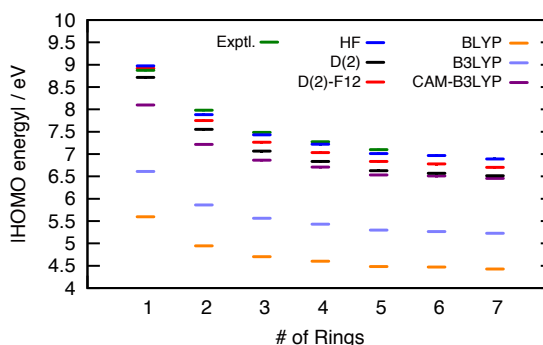


FIG. 2. Ionization potentials of HOMO of oligothiophenes calculated by the HF, D(2), D(2)-F12, BLYP, B3LYP, and CAM-B3LYP methods as well as the experimental values, where the number of rings are from one to seven.