

3C05 時間依存密度汎関数法 (TDDFT) を用いた内殻励起に関する理論的研究

(早大理工) 今村 穰, 大塚 教雄, 中井 浩巳

【序】時間依存密度汎関数法(TDDFT)は莫大な計算コストを必要とせず定量的な結果を与えることから、近年、価電子励起状態の計算に盛んに用いられている。一方、内殻励起状態に関しては、これまで体系的な研究は行われていない。本研究では、一般的な汎関数 (BLYP, B3LYP など) を用いた内殻励起状態の TDDFT 計算より、その問題点を明らかにした。さらにその問題を解決するためにモデル汎関数、モデルポテンシャルを検討した。

【計算方法】本研究では、C, N, O, Ne など第 2 周期原子を含む分子 (原子) の内殻励起状態を TDDFT 計算により検討した。用いた汎関数は、LDA, BLYP, B3LYP, BHandHLYP である。比較として、TDHF 計算も行った。更に、以下のモデルポテンシャル、モデル汎関数に関しても、Gaussian03 に組み込み、検討した。

LB94: LDA ポテンシャルの漸近的な振舞いを改良するモデルポテンシャルが、Leeuwen と Baerends (LB94) らにより提案されている。

$$v_{xc,\sigma}^{LB94}(r) = -\beta\rho_{\sigma}^{1/3}(r) \frac{\chi_{\sigma}^2}{1+3\beta\chi_{\sigma}\sinh^{-1}(\chi_{\sigma})} \quad \chi_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}, \beta = 0.05$$

SCF 計算においてのみ、このポテンシャルは、LDA ポテンシャルと共に考慮される。このポテンシャルの形は、漸近的な振舞いの向上だけでなく、内殻へのポテンシャルの寄与も大きいことがわかっており、内殻励起エネルギーの精度の向上が期待される。

B88m: Becke により提案されたユニタリ不変な関数 D は、以下のように表される。

$$D_{\sigma} = \frac{(\nabla\rho_{\sigma})^2}{4\tau_{\sigma}\rho_{\sigma}}, \quad \tau_{\sigma} = \sum_i |\nabla\phi_{i,\sigma}|^2$$

この D は、一つの軌道のみで電子状態が表される領域で 1 の値を与える関数である。 D の振舞いを調べるために、 D の関数を用いてネオン原子の電子密度の分割を行った (図 1)。ひとつの軌道が支配的な内殻領域および漸近的領域では、 $D\rho$ により電子が抽出されている。一方、結合領域では複数の軌道が関わっており D が小さい値となるため、 $(1-D)\rho$ により電子が抽出されている。

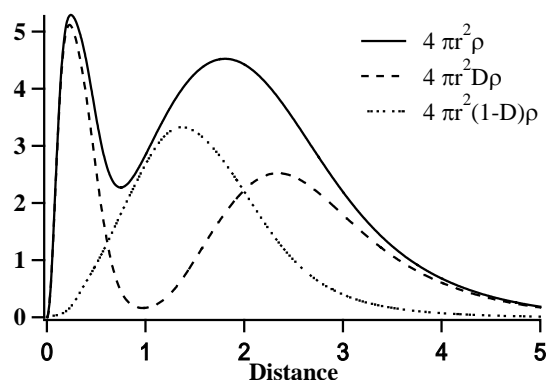


図 1 ネオンの分割された電子分布

この D の関数を用いて、Becke88 交換項を内殻電子の寄与が支配的な部分とその他の部分に分割する。

$$E_x = \sum_{\sigma} [c_1 \int dr (1-D_{\sigma}) \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) e_x^{B88} + c_2 \int dr D_{\sigma} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) e_x^{B88}]$$

パラメーター c_1, c_2 は、内殻励起エネルギーの結果を再現するようにそれぞれ 1.45, 1.55 に決定した。相関項として、LYP 汎関数を用いた。

計算に用いた分子構造は、すべて B3LYP レベルで最適化を行った。基底関数は、cc-pVTZ、Rydberg 励起の場合は、更に Dunning-Hay Double Rydberg(s,p)基底を加えたものを用いた。

【結果と考察】表 1 にさまざまな汎関数による 1s 軌道から π^* 軌道への内殻励起エネルギーを示す。括弧内の数字は、実験値からの誤差を表し、表中の太字原子はその原子の 1s 軌道から電子が励起することを表す。TDHF は、すべての分子において励起エネルギーを 7-16 eV 程度過大評価する。一方、Pure DFT 法である LDA, BLYP は 15 eV 以上過少に評価することが明らかになった。Hybrid 法は、Pure DFT 法と Hybrid 法の間の結果を再現することがわかった。これは、Exact な交換項により Pure DFT による過少評価が補正されたためと考えられる。今回新たに組み込んだ LB94, B88m の誤差は、1.58, 0.54 eV といずれの方法よりもはるかに良い値を与えている。LB94 の場合は、実験値よりも過少評価する傾向があるが、B88m でははっきりした傾向が見られなかった。TDDFT では記述の精度が低いと報告されている Rydberg 励起に関しても検討を行った。表 2 は、1s 軌道から 3p 軌道への内殻励起エネルギーを示す。Rydberg 励起においても、LB94, B88m は、ネオン原子の場合を除き精度の高い結果を再現した。ネオン原子の誤差が他の分子に比べ大きい理由は、ネオンの深い内殻 1s 軌道の記述が十分でないためと考えられる。また、LB94, B88m は、窒素や一酸化炭素の価電子励起に関しても BLYP に近い精度で励起エネルギーを再現することを確認した。

表 1 1s π^* type core excitation energies in eV at TDDFT/cc-pVTZ.

	TDHF	LDA	BLYP	B3LYP	BHHLYP	LB94	B88m	Expt.
CO	294.42 (7.0)	267.84 (-19.6)	271.35 (-16.1)	276.18 (-11.2)	283.57 (-3.8)	284.88 (-2.5)	287.78 (0.4)	287.4
C H₂ O	294.40 (8.4)	266.48 (-19.6)	270.25 (-15.8)	275.27 (-10.8)	282.98 (-3.0)	284.70 (-1.3)	286.39 (0.4)	286.03
C₂H₂	296.06 (10.3)	266.38 (-19.4)	269.98 (-15.8)	275.35 (-10.4)	283.63 (-2.2)	284.65 (-1.1)	286.01 (0.2)	285.8
C₂H₄	294.84 (10.1)	265.37 (-19.3)	269.07 (-15.6)	274.37 (-10.3)	282.56 (-2.1)	283.80 (-0.9)	284.96 (0.3)	284.7
N₂	412.26 (11.3)	378.38 (-22.6)	382.53 (-18.5)	388.57 (-12.4)	397.98 (-3.0)	399.39 (-1.6)	400.9 (-0.1)	401.0
OC	550.13 (15.9)	507.67 (-26.5)	512.41 (-21.8)	519.89 (-14.3)	531.70 (-2.5)	535.14 (0.9)	532.81 (-1.4)	534.2
O H₂ C	545.96 (15.2)	504.68 (-26.1)	509.51 (-21.3)	516.75 (-14.1)	528.18 (-2.6)	528.15 (-2.7)	529.71 (-1.1)	530.8
MAE	11.16	21.88	17.83	11.94	2.76	1.58	0.54	

表 2 1s 3p core excitation energies in eV at TDDFT/cc-pVTZ + Double Rydberg(s,p).

	LDA	BLYP	BHHLYP	LB94	B88m	Expt.
CH₄	265.81(-22.2)	269.23(-18.8)	285.93(-2.1)	286.87(-1.1)	288.35(0.4)	287.98
N H₃	376.66(-25.8)	380.64(-21.9)	400.13(-2.4)	400.37(-2.1)	402.16(-0.3)	402.5
O H₂	506.42(-29.5)	511.04(-24.9)	533.03(-2.9)	532.64(-3.3)	534.93(-1.0)	535.9
Ne	824.72(-42.4)	830.61(-36.5)	860.43(-6.7)	859.76(-7.3)	862.07(-5.0)	867.1
MAE	29.97	25.50	3.49	3.46	1.67	