

【序】近年、内殻電子の励起を引き金とした分子ダイナミクスや選択的結合解離などの分子応答に大変興味を持たれている。内殻励起状態は、内殻空孔による遮蔽効果の大きな変化とそれに伴う軌道緩和効果、電子配列再構成のような電子相関が重要視される。高精度な量子化学計算では、系統的にこれらの効果を取り込み精密な理論スペクトルが得られている。しかしながら、高精度な内殻励起状態の記述のためには多大な計算コストを必要とする。本研究室では、比較的計算コストが低く価電子励起に定量的な結果を与える時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法に着目してきた。TDDFT における内殻励起エネルギーは、従来の汎関数を用いて 15eV 以上の過小評価を与える。これまでの研究から Hartree-Fock 交換項の寄与と DFT の交換相関汎関数に起因する自己相互作用を適切に考慮することが TDDFT における内殻励起エネルギーの改善に重要であることが分かっている。一方、同様な 1 電子方程式を用いる方法として Green 関数法がある。Green 関数法は、self-energy と呼ばれるエネルギーに依存したポテンシャルを経由して電子の多体効果を取り込んでいく。本研究では、内殻励起状態を理論的に取り扱う手法として、Green 関数法を用いた手法を検討し有効的手法を提案する。具体的には、1 粒子、2 粒子 Green 関数を用いて内殻励起エネルギーの算出を行う。self-energy に対して通常の 2 次近似(GF2)と Coulomb ポテンシャルに動的スクリーニング効果を考慮した GW 近似を採用し、参照配置として Hartree-Fock(HF)、Kohn-Sham(KS)を用いて検討した。

【理論計算】GW 近似では self-energy を Green 関数  $G$  と動的にスクリーニングされた Coulomb ポテンシャルで表す：

$$\Sigma^{GW}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{i}{2\pi} \int d\omega' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega + \omega') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega') = V_{ex} + \Sigma_{pol} \quad (1)$$

ここで、 $V_{ex}$  は HF 交換項、 $\Sigma_{pol}$  は多体効果を表す項である。1 粒子 Green 関数法による準粒子エネルギー計算では、self-energy に対して diagonal 近似を用いる。このとき  $k$  番目の準粒子エネルギーは、HF または KS 軌道エネルギーを用いて、

$$\epsilon_k^{qp} \approx \epsilon_k^{HF \text{ or } KS} + Z_k \langle k | \Sigma^{GW} - V_{ex \text{ or } xc} | k \rangle, \quad Z_k = \left( 1 - \partial \Sigma^{GW}(E) / \partial E_{\epsilon_k^{qp}} \right)^{-1} \quad (2)$$

で与えられる。ここで  $V_{ex}$ 、 $V_{xc}$  は HF 交換項、KS 交換相関項で、 $Z_k$  は renormalization factor である。2 粒子 Green 関数法の Bethe-Salpeter 方程式に関して、Strinati よって提案された以下の固有値問題を解くことにより内殻励起エネルギーを算出する：

$$(\epsilon_a^{OP} - \epsilon_i^{OP}) A_{ai}^{OP} + \sum_{j,b} \{ \kappa(ai | jb) - (ab | W(\omega) | ji) \} A_{bj}^{OP} = \omega A_{ai}^{OP}, \quad \kappa = 2 : \text{singlet}, \quad \kappa = 0 : \text{triplet} \quad (3)$$

ここで  $(ab | W(\omega) | ji)$  の screened Coulomb 項は励起エネルギー  $\omega$  に依存している。今回はこの screened Coulomb 項を non-screened Coulomb 項で近似することを考える：

$$(ab | W(\omega) | ji) \approx (ab | ji) \quad (4)$$

すなわち、1 粒子 Green 関数法により軌道エネルギーに対して多体効果による補正を取り込み、2 粒子 Green 関数法により内殻-仮想軌道間の寄与を取り込む事になる。

【結果】Table 1 に HF 参照における内殻励起エネルギーの結果を示す。CIS 法で 13eV 程度の過大評価の誤差は、GW 近似により 1eV 程度の誤差となった。一方、GF2 近似は 11eV 程度の過小評価となり補正が強く効きすぎている。GW 近似では、自己相互作用補正 (SIC) と静的なスクリーニング交換相互作用 (COHSEX) 近似した結果も示す。COHSEX 近似で 0.9eV の平均絶対誤差(MAE)であった。Table 2 に BLYP, SVWN5 汎関数による KS 参照とした内殻励起エネルギーの結果を示す。TDDFT 法で 20~25eV

程度の過小評価の誤差は、GW 近似では 14eV 程度の過小評価の誤差となった。MAE を見ると KS 参照配置における汎関数依存性が小さく、また原子番号が大きくなるにつれて内殻励起エネルギーの誤差が大きくなっている。1 粒子 Green 関数によって、KS 軌道エネルギーにおける自己相互作用を self-energy より求まる HF 交換項で回復しているため汎関数依存性が小さくなっていると考えられる。しかし原子番号の増加に伴う内殻電子の深いポテンシャルに対しては自己相互作用を完全に除去し切れていないことと 2 粒子 Green 関数における交換項の過剰な見積りにより全体的な誤差が大きくなっていると考えられる。GF2 と GW のエネルギー差は、self-energy 表現に対する解析から内殻軌道の軌道緩和効果は同程度であるが、電子相関の取り込みによる違いであることが分かった。

Table 1. Core-excitation energies (in eV) by GF2 and GW with HF reference, CIS and TDDFT.

	GF2	GW			CIS	TDDFT		expt.
		Normal	SIC	COHSEX		BLYP	SVWN5	
<u>CH</u> <sub>4</sub>	281.97 (-6.0)	290.04 (2.0)	289.95 (1.9)	290.81 (2.8)	300.19 (12.2)	269.72 (-18.3)	265.78 (-22.2)	288.0
<u>NH</u> <sub>3</sub>	392.30 (-10.2)	403.37 (0.9)	403.27 (0.8)	403.64 (1.1)	416.76 (14.3)	381.18 (-21.3)	376.67 (-25.8)	402.5
<u>H<sub>2</sub>O</u>	522.03 (-13.9)	535.59 (-0.3)	535.48 (-0.4)	535.87 (0.0)	551.96 (16.1)	511.47 (-24.4)	506.38 (-29.5)	535.9
<u>CO</u>	281.71 (-5.7)	287.61 (0.2)	287.28 (-0.1)	288.08 (0.7)	294.94 (7.5)	271.93 (-15.5)	267.96 (-19.4)	287.4
<u>N<sub>2</sub></u>	389.63 (-11.4)	400.13 (-0.9)	399.67 (-1.3)	400.88 (-0.1)	421.71 (11.7)	383.20 (-17.8)	378.61 (-22.4)	401.0
<u>CO</u>	518.04 (-16.2)	532.85 (-1.4)	532.47 (-1.7)	533.33 (-0.9)	550.46 (16.3)	513.08 (-27.1)	507.94 (-26.3)	534.2
MAE	10.6	1.0	1.0	0.9	13.0	20.7	24.3	

Table 2. Core-excitation energies (in eV) by GF2 and GW with KS reference.

	BLYP				SVWN5			
	GF2	GW			GF2	GW		
		Normal	SIC	COHSEX		Normal	SIC	COHSEX
<u>CH</u> <sub>4</sub>	260.41 (-27.6)	276.82 (-11.2)	276.63 (-11.4)	279.67 (-8.3)	253.19 (-34.8)	273.41 (-14.6)	273.22 (-14.8)	279.40 (-8.6)
<u>NH</u> <sub>3</sub>	367.14 (-35.4)	387.65 (-14.8)	387.48 (-15.0)	388.00 (-14.5)	368.98 (-33.5)	388.97 (-13.5)	388.80 (-13.7)	388.47 (-14.0)
<u>H<sub>2</sub>O</u>	492.77 (-43.1)	517.53 (-18.4)	517.34 (-18.6)	517.91 (-18.0)	494.09 (-41.8)	518.42 (-17.6)	518.23 (-17.7)	518.74 (-17.2)
<u>CO</u>	268.51 (-18.9)	279.14 (-8.3)	278.20 (-9.2)	280.50 (-6.9)	268.59 (-18.8)	279.24 (-8.2)	278.29 (-9.1)	280.63 (-6.8)
<u>N<sub>2</sub></u>	367.75 (-33.2)	387.17 (-13.8)	386.01 (-15.0)	389.21 (-11.8)	368.21 (-32.8)	387.54 (-13.5)	386.38 (-14.6)	389.58 (-11.4)
<u>CO</u>	487.44 (-46.8)	515.59 (-18.6)	514.57 (-19.6)	514.57 (-19.6)	488.12 (-46.1)	516.11 (-18.1)	515.08 (-19.1)	517.60 (-16.6)
MAE	34.2	14.2	14.8	13.2	34.6	14.3	14.8	12.4

括弧は実験値との誤差

CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Oは(1s→3p)励起、CO, N<sub>2</sub>は(1s→π<sup>\*</sup>)励起

(1s→3p)はcc-pVDZ + double Rydberg(s,p)、(1s→π<sup>\*</sup>)はcc-pVDZの基底関数を使用

#### 【参考文献】

- [1] L. Hedin, Phys. Rev., 139, 796 (1965).  
 [2] G. Strinati, Phys. Rev. B, 29, 5718 (1984).