

利用者氏名:中嶋 隆人

理研における所属研究室名:計算科学研究センター 量子系分子科学研究チーム

### 1. 本プロジェクトの研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

われわれは、「富岳」プロジェクトで、超並列スーパーコンピュータの能力を最大限に発揮することのできる理論分子科学の計算手法とその計算ソフトウェア「NTChem」を開発している。本年度は、開発した計算手法と「NTChem」を利用して下記の研究を実施した。

### 2. 具体的な利用内容、計算方法

我々が提案した新規の Slater 遷移状態(STS)理論と  $\Delta$  SCF 法に基づき、「NTChem」と「HOKUSAI」を用いることで、様々な分子に対してその構成元素として含まれる第2周期元素と第3周期元素の内殻1sイオン化エネルギーを Hartree-Fock(HF)法と Kohn-Sham 密度汎関数(KS-DFT)法の計算レベルで研究した。

### 3. 結果

電子相関は内殻イオン化エネルギーを増加させるが、自己相互作用誤差(SIE)はそれらを減少させ、特に第3周期元素ではより大きな要因であることがわかった。その結果、HF法は電子相関を欠くものの、SIEがなく、内殻イオン化エネルギーを合理的に予測することができる。HF STSで計算した内殻電離エネルギーはHF  $\Delta$  SCFで計算した結果と非常に近く、STSが内殻正孔の緩和を合理的に記述していることがわかる。KS-DFTによって計算された内殻イオン化エネルギーは、使用した汎関数のSIEに敏感であり、SIEが小さい汎関数ほど正確な $\Delta$  SCF内殻イオン化エネルギーが得られる。その結果、BH&HLYPは正確なHF交換の割合が高いハイブリッド汎関数であるため、B3LYPやLC-BOPよりも良い結果を得ることができた。SIEの影響で $\Delta$  SCFでは内殻イオン化エネルギーが過小評価されるが、STSでは誤差曲線が凹状になるため、 $\Delta$  SCFよりも大きな内殻イオン化エネルギーが得られるが、これもSIEと関係がある。STSの $\Delta$  SCFに対する平均絶対偏差、および実験に対する平均絶対偏差は、第2周期の元素のどの原子核でもほぼ一定であり、第3周期の元素のどの原子核でも同じように一定である。この系統性は、STSの内殻イオン化エネルギーをシフトさせることが有効であることを示唆している。そこ

で、我々は $\Delta$  SCF値を再現するためにシフトSTS(1)法を提案し、KS計算のために実験値を再現するようシフトSTS(2)法を提案した。どちらの方法も非常によく機能することがわかった。KSの $\Delta$  SCFとSTSの計算結果は汎関数によって異なる。しかし、シフトSTS(2)法の結果はどの汎関数を使っても実験値に近いものであった。

### 4. まとめ

我々が提案したシフトSTS法は1回のSCF計算で済むため、内殻イオン化エネルギーを予測する上で簡便で実用的である。本研究で対象にした分子に対し、シフトSTS(1)法の $\Delta$  SCFに対する平均絶対誤差は0.05 eV (BH&HLYP), 0.10 eV (B3LYP), 0.14 eV (LC-BOP), 0.10 eV (HF)である。また、シフトSTS(2)法の実験に対する平均絶対誤差は、0.25 eV (BH&HLYP), 0.21 eV (B3LYP), 0.25 eV (LC-BOP)であり、汎関数によらず実験値に近いものであることがわかる。今回、我々が提案したシフトSTS法は内殻イオン化エネルギーを予測する上で非常に有望な方法であると結論付けられる。

### 5. 今後の計画・展望

本年度は、開発したシフトSTS法を第2周期元素と第3周期元素の内殻1sイオン化エネルギーに対して適用したが、今後は、2sおよび2p軌道に対するイオン化エネルギーに適用することで、本手法の有用性を調査する予定である。

2022 年度 利用研究成果リスト

**【雑誌に受理された論文】**

K. Hirao, T. Nakajima, B. Chan, H. Lee, “The core ionization energies calculated by delta SCF and Slater’s transition state theory”, J. Chem. Phys. 158, 064112 (2023). 10.1063/5.0140032