

プロジェクト名(タイトル):分子科学計算ソフトウェアの開発と応用

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HOKUSAIにおいて利用することで下記の研究を実施した。

2. 具体的な利用内容、計算方法

昨年度は第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の計算に対し、我々が提案したシフト Slater 遷移状態(STS)法が有用な計算手法であることを実証した。今年度は、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2sおよび2p軌道に対する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

Δ SCF法とSlaterの遷移状態(STS)理論を用いて、第3周期元素(P, S, Cl)の2sと2p電子の結合エネルギーを計算した。Hartree-Fock(HF)近似とKohn-Sham(KS)近似の両方を検討した。STS近似は Δ SCF値をよく再現した。しかし、 Δ SCF法では、2p電子の結合エネルギーは正確に予測されるものの、2sの結果は汎関数にかなり敏感で、自己相互作用誤差(SIE)による大きな変動を示した。それにもかかわらず、異なる化学種間の化学シフトの変動は比較的小さく、SIEのキャンセルにより値は実験と一致する。注目すべき点は、2s電子と2p電子の化学シフトが類似していることであり、これは価電子による摂動を示している。KS- Δ SCFの絶対結合エネルギーの実験に対する誤差は、異なる分子中の同じ元素についてはほぼ一定であり、SIEに起因する関数に大きく依存する。2sのKS- Δ SCF結合エネルギーにおいても、官能基と原子には依存するが分子には依存しない。補正された結合エネルギーを求めると、2s結合エネルギーと2p結合エネルギーのギャップは、与えられた元素の化学環境にほぼ依存せず、P, S, Clでそれぞれ57.5,63.9,70.9eVであった。

4. まとめ

2sと2pの間のギャップと2sと2pの結合エネルギーが与えられた元素の化学環境にほぼ依存しないという発見は、実用上重要な意味を持つ。実験的には観測される2pピークは一般に2sピークよりも強く鋭いため、2p測定の信頼性が高くなる。2s電子と2p電子の結合エネルギー差が一定であることから、どちらか一方をプローブとして使用することが可能であり、より信頼性の高い2p測定値を使用することが望ましいことが示唆される。SIEと電子相関による系統誤差を考慮したシフトスキームのような適切な補正を組み合わせることで、絶対内殻電子結合エネルギーを予測するための有用なツールを得ることができ、分子や物質の電子構造の理解を深める結果につながる。

5. 今後の計画・展望

今後は、より広範な分子に対し本手法を適用することで本手法の有用性と汎用性を実証する予定である。

2023 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, “Core-level 2s and 2p binding energies of third-period elements (P, S, and Cl) calculated by Hartree-Fock and Kohn-Sham SCF theory”, *J. Phys. Chem. A*, **127**, 7954-7963 (2023). 10.1021/acs.jpca.3c04783