

課題名(タイトル): 量子化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. 本課題の研究の背景、目的、関係する課題との関係
われわれは、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

これまでにわれわれは、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 軌道の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てきた。今年度は、NTChem と HOKUSAI を用いることで、第3周期元素 (Si, P, S, Cl) を含む分子の 1s, 2s, 2p 内殻電子の結合エネルギーを HF デルタ SCF 法, KS デルタ SCF 法, シフト KS デルタ SCF 法を用いて計算することで、1s, 2s, 2p エネルギー間の相関関係を導き、内殻結合エネルギー予測に対する簡便な計算スキームを提案した。

3. 結果

KS 計算には B3LYP, BH&HLYP, LC-BOP 汎関数を用いた。相対論的效果は 3 次 Douglas-Kroll 法を用いて評価し、非縮約 6-311++G(3df,3pd) 基底セットを用いた。結合エネルギー間の関係を導出し、オージェパラメータの概念と比較した。HF デルタ SCF と KS デルタ SCF によって計算された 2s 電子と 2p 電子の結合エネルギーの関係は直線で近似できることがわかった。これらの直線は、HF と KS の方法論の違いや KS で用いた汎関数の違いに関係なく、互いに平行であった。つまり、すべての直線の傾きはほぼ等しく、切片だけが異なっている。切片の違いは、HF では電子相関効果がないこと、KS では汎関数の自己相互作用誤差 (SIE) に起因する。SIE を補正するシフト KS デルタ SCF スキームでは、結合エネルギー間の関係は汎関数によらず、ほぼ不変となることがわかった。シフト KS デルタ SCF 法を用いて導出された結合エネルギー間の関係は、未知の結合エネルギーの予測に用いることができる。導出された関係を用いて、Si, P, S, Cl を含む多くの分子の 1s, 2s, 2p 内殻電子の結合エネルギーを予測した。結果は非常に正確

で、実験値との平均絶対誤差は 0.2 eV 以下であった。

4. まとめ

われわれが提案しているシフトデルタ SCF スキームを用いた内殻電子の結合エネルギーを結びつける関係式を利用することで内殻電子の結合エネルギーを簡単に推測する計算スキームを提案した。予測結果は実験結果と良い一致を示し、平均絶対誤差は 0.2 eV 未満であった。推定値と報告されている実験値の間に不一致がある場合、詳細な解析により実験データに不備がある可能性が高いことを示唆することができた。われわれの提案した推測モデルは、内殻電子の結合エネルギーを適切な精度で推定するための有用な手段として有望である。

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。

2024 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, “Exploiting the correlation between the 1s, 2s, and 2p Energies for the prediction of core-level binding energies of Si, P, S, and Cl species”, J. Phys. Chem. A, 128, 6879-6897 (2024).
10.1021/acs.jpca.4c03252