

2 成分相対論的時間依存密度汎関数理論による内殻励起計算

○平賀 健太¹, 五十幡 康弘¹, 中井 浩巳^{1,2,3,4}¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大 ESICB

star-dust.4450@moegi.waseda.jp

【緒言】時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) は、今日の励起状態計算でよく用いられる。TDDFT 計算で得られる励起エネルギーの精度は、交換相関汎関数の選択に左右される。当研究室では、内殻電子で特に大きい自己相互作用誤差の補正に着目し、内殻励起に適した混成汎関数の開発を行ってきた。しかし、数値検証は第 3 周期までの原子を含む系に限られていた。

本研究では、第 4 周期以降の原子を含む系を対象として TDDFT による内殻励起計算を行う。重原子を含む系の内殻励起計算では、相対論効果で内殻軌道が収縮し、エネルギー準位が変化する。そこで、相対論効果を 2 成分法で考慮し、相対論効果の励起エネルギーへの影響を汎関数における Hartree-Fock (HF) 交換の混成比率とともに数値的に検証する。

【理論的背景】密度汎関数理論 (DFT) の全エネルギーは、交換相関汎関数が厳密である場合、Kohn-Sham 軌道の占有数に対して線形に変化する^[1,2]。ゆえに、式(1)に示す軌道エネルギーの直線性条件が導かれる。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial f_i^2} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i} = 0 \quad 0 \leq f_i \leq 1 \quad (1)$$

ε は軌道エネルギー、 f は占有数、 i は占有軌道を表す。式(1)は近似汎関数では一般的には成り立たない。当研究室で開発した軌道特定 (OS) 汎関数^[3]は、直線性条件を満たすように特定の軌道に対して HF 交換の混成比率 α_i を決定する。

$$E_{\text{XC}} = \alpha_i E_{\text{X}}^{\text{HF}} + (1 - \alpha_i) E_{\text{X}}^{\text{DFT}} + E_{\text{C}}^{\text{DFT}} \quad (2)$$

【数値検証】OS 汎関数を用いて第 4 周期、第 5 周期の閉殻原子の内殻励起エネルギーを計算した結果を Table 1 に示す。基底関数として非相対論計算では Sapporo-TZP-2012+diffuse を使用し、相対論計算では Sapporo-DKH-TZP-2012+diffuse を用いた。相対論効果は無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法^[4]によって考慮した。 α_i は各原子の 1s 軌道に対して決定した (α_{1s})。Table 1 より、すべての原子で α_{1s} の値は 0.8-0.9 となっている。非相対論計算では重原子になるほど励起エネルギーは実験値を過小評価しており、誤差率も負に増加する傾向が確認された。一方、相対論計算ではすべての原子で 1.0% 未満の誤差で励起エネルギーが得られた。特に第 5 周期の原子では、相対論効果の影響が顕著に確認される結果となった。

Table 1. Weights of the HF exchange α_{1s} and core-excitation energies of closed-shell atoms (in eV). Percentage errors from experimental data are shown in parentheses.

Period	Assignment	Non-relativistic			IODKH		Expt. ^[5]	
		α_{1s}	Excitation energy		α_{1s}	Excitation energy		
Ca	4	1s → 4p	0.816	4034	(0.00)	0.816	4055 (+0.52)	4034
Zn	4	1s → 4p	0.803	9574	(-1.03)	0.805	9690 (+0.18)	9673
Kr	4	1s → 5p	0.818	14107	(-1.58)	0.821	14336 (+0.04)	14330
Sr	5	1s → 5p	0.868	15843	(-1.66)	0.870	16157 (+0.32)	16106
Cd	5	1s → 5p	0.848	25937	(-3.05)	0.877	26795 (+0.25)	26727
Xe	5	1s → 6p	0.881	33269	(-3.85)	0.888	34677 (+0.36)	34551

[1] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Jr. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).

[2] W. Yang, Y. Zhang, and P. W. Ayers, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5172 (2000).

[3] Y. Imamura, R. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **513**, 130 (2011).

[4] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).

[5] J. A. Bearden and A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 125 (1967).