

## 内殻及び Rydberg 励起状態計算のための hybrid 汎関数の開発

中田彩子、今村穰、中井浩巳

早稲田大学理工学部化学科(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】時間依存密度汎関数法(TDDFT法)は、少ない計算コストで定量的な結果を与えることから、価電子励起状態に関して幅広く用いられるようになってきている。しかし、TDDFT法は、Rydberg励起状態の記述が悪いことが知られている。さらに、我々の以前の研究によって、従来の汎関数を用いたTDDFT計算では内殻励起状態の精度が著しく低いことが明らかとなった<sup>[1-4]</sup>。そこで我々は、TDDFT法によって内殻励起を高精度に計算するためのhybrid交換相関汎関数 core-valence-B3LYP (CV-B3LYP)を提案した<sup>[1]</sup>。CV-B3LYPは、内殻および価電子軌道にそれぞれ適したHF交換項の割合を用いることによって、内殻、価電子軌道を適切に記述することができる。2種類の軌道に異なるHF交換項の割合を用いることによって、内殻軌道と価電子軌道に関して異なるFock演算子が得られるが、Roothaanの結合演算子法を用いることによって、内殻、価電子軌道間のユニタリー変換に対する不変性を保証した。本研究では、仮想軌道の任意性に基づいて、同様の手法を仮想軌道内の価電子軌道とRydberg軌道に拡張した。具体的には、価電子軌道とRydberg軌道にそれぞれ異なるFock演算子の形を用い、Rydberg軌道の記述の改善を試みた。Rydberg軌道に関してはHF法がよい記述を与えることが知られているので、CVR-B3LYPでは価電子軌道はB3LYP、Rydberg軌道はHFの挙動に従うようにFock演算子におけるHF交換項の割合を決定した。

【結果】 $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_2O$ ,  $CO$ 及び $N_2$ 分子の内殻→価電子(C→V), 内殻→Rydberg(C→R), 価電子→価電子(V→V)および価電子→Rydberg(V→R)励起エネルギーを計算した。基底関数にはcc-pCVTZ+DH Rydberg基底関数を用いた。CVR-B3LYP, CV-B3LYP, B3LYP, BHHLYP汎関数を用いたTDDFT計算およびTDHF計算による各励起の平均絶対誤差(MAE)をFig. 1に示す。Fig. 1において、CVR-B3LYPによるMAEはそれぞれ0.3 (C→V), 0.8 (C→R), 0.28 (V→V), および0.34 (V→R) eVであり、CVR-B3LYPではどの励起状態においても高精度に記述できていることがわかる。また、CVR-B3LYPの精度は、C→VおよびV→V励起はCV-B3LYPと同程度だが、C→RおよびV→R励起に関してはCV-B3LYPより大きく改善されていることが確認できた。TDHF, TD-B3LYP, およびTD-BHHLYPでは、内殻励起の精度がCVR-B3LYPやCV-B3LYPと比べて誤差が大きい。以上の結果から、CVR-B3LYPが四種類全ての励起状態を最もバランスよく記述可能であることが示された。

[1] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **124**, 094105 (2006).

[2] Y. Imamura and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **419**, 297 (2006).

[3] Y. Imamura and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.*, in press (2006).

[4] Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, in press (2006).

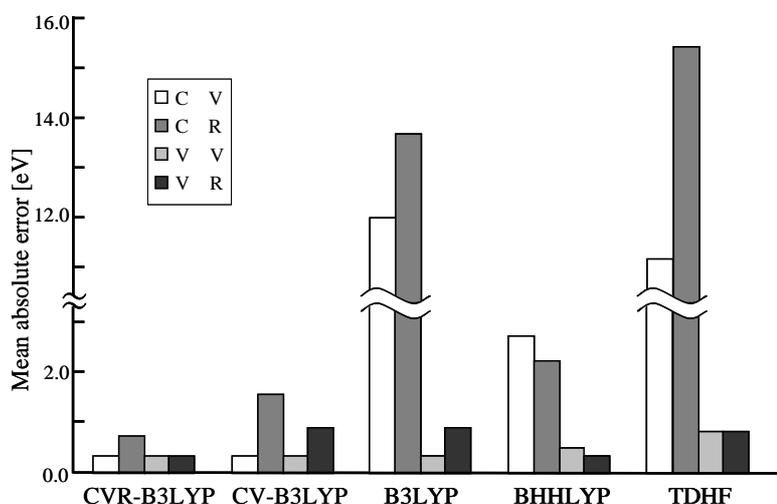


Fig. 1. Mean absolute errors calculated by TDDFT and TDHF [eV].