

共鳴安定化状態のための時間依存密度汎関数理論の開発

(東大院・工*, 産総研**) ○常田 貴夫*, 千葉 真人**

【序】高精度化学理論の発達と高性能コンピュータの演算高速化・低価格化により、今世紀に入ってからさまざまな化学実験において理論計算による検証が必要とされる情勢になってきた。この情勢を主導しているのは、90年代から高精度化学計算理論として急速に利用されるようになっていく密度汎関数理論 (DFT) である。DFT は、数 kcal/mol 程度のエネルギー誤差および 0.1 Å 以下の結合距離誤差と言われる化学的精度の計算を、90年代前半までの主流であった高精度 *ab initio* 分子軌道法に比べ桁違いに高速に実行できる計算法として、現時点で全体の 9 割以上の化学計算で利用されるに至っている。

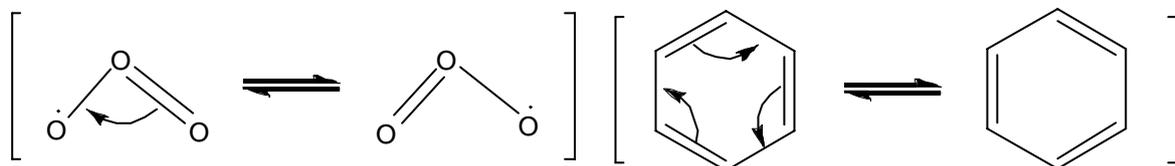
時間依存 DFT (TDDFT) は、従来利用されてきた多参照分子軌道法では計算の難しい数十原子レベルの分子の励起エネルギーを、DFT にもとづいて精密かつ高速に再現する簡便な方法として、現在広く利用されている。しかし、従来の TDDFT 計算には、Rydberg 励起エネルギー、振動子強度、そして電荷移動励起エネルギーを過小評価するという実際上の問題点が指摘されていた。本研究者は、これらの問題が交換汎関数の長距離交換の欠如に起因すると考え、長距離補正 (LC) 法を TDDFT に適用し (LC-TDDFT)、これらの問題に取り組んだ [1]。その結果、これらの TDDFT 計算による過小評価が、LC 法を使うと劇的に改善することを確認した。LC-TDDFT については、本研究者はすでに励起状態エネルギー勾配も導入して励起状態構造最適化に利用しており、特に大規模分子の励起状態計算において長距離補正が必要であることを明らかにしている [2, 3]。

しかし、LC-TDDFT を含むこれまでの TDDFT では、まださまざまな問題が残されている。重大な問題としてよく挙げられるのは、2 電子 (以上の) 励起が混ざる励起を本質的に再現できないこと、電子状態間の相互作用を取り込んでいないこと、振電相互作用を取り込んでいないこと、である。これらの問題はもちろん重要であり、今後取り組む予定である。本研究では、これまで見落とされてきた TDDFT の重大な問題点として、ある特定のタイプの分子の valence 励起エネルギーを過大評価することに着目した。この過大評価をもたらす分子に特徴的なのは、基底状態に共鳴構造があることである。この場合、これまでの DFT では理論的に取り込まれない 2 電子励起配置が基底状態に混ざることが分かっている。すなわち、本来混在すべき 2 電子励起配置からのより低い励起の寄与が取り込まれていないため、共鳴構造をもつ分子では励起エネルギーが過大評価されるわけである。重要な光化学反応においては、基底状態に 2 電子励起が混ざるケースは、励起状態に 2 電子励起が混ざるケースよりむしろ多いようである。本研究者は、この問題に取り組むため、共鳴基底状態をもつ分子のための多配置 TDDFT (共鳴 TDDFT) を開発している。

【理論】 共鳴基底状態をもつ分子には、例えばオゾンやベンゼンがある。図 1 に示すように、オゾンやベンゼンは共鳴構造を持ち、電子の非局在化によって基底状態を安定化させている。他にも、ピロールなどの 5 員環分子、アゾベンゼンなどのフォトクロミック分子、クロロフィル a など

ど、共鳴基底状態によると思われる励起エネルギーの過大評価の例には枚挙に暇がない。このような状態を取り扱うために従来用いられてきたのが *ab initio* 多配置理論である。例えば CASSCF 法を使えば、共鳴基底状態の電子状態を記述することができる。では、共鳴構造の電子状態は実際にどのように構成されるのか。

図 1. オゾンとベンゼンの共鳴構造



共鳴基底状態をもつオゾンについて、CASSCF(18, 12)/cc-pVTZ+(1s1p1d)による電子配置は次のように記述できる[4]。

$$[\text{core}](3a_1)^2(2b_1)^2(4a_1)^2(5a_1)^2(3b_2)^2(1b_1)^2(6a_1)^2(4b_2)^2[0.905(4b_2)^2 - 0.295(2b_1)^2] + \dots$$

ここで重要なのは、オゾンの基底状態が主配置 + $(4b_2)^2 \rightarrow (2b_1)^2$ の 2 電子励起配置で構成されることである。同様に、ベンゼンの基底状態も、主配置 (91.9%) に $(i, i \rightarrow a, a)$ 型の 2 電子励起配置が 4.2% 程度混ざった構造をもつ。他の共鳴基底状態をもつ分子についても、似たような結果が得られる。このことから、共鳴基底状態は主配置 + $(i, i \rightarrow a, a)$ 型の 2 電子励起配置で構成されると推測される。

本研究者は、この推測にもとづき、 $(i, i \rightarrow a, a)$ 型の 2 電子励起配置のみを取り込んだ多配置波動関数にもとづく DFT を開発している。具体的には、 $(i, i \rightarrow a, a)$ 型の 2 電子励起配置のみ取り込んだ CI 行列を構成し、それをベースに Kohn-Sham SCF 計算を行なう。現在、この理論のプログラム開発に取り掛かっている。また、ここで問題になるのが、電子相関のダブルカウンティングである。すなわち、Kohn-Sham 計算において相関汎関数が利用されるが、基底配置 Ψ_0 と $(i, i \rightarrow a, a)$ 型 2 電子励起配置 $\Psi_{i,i}^{a,a}$ との相互作用項

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{i,i}^{a,a} \rangle = [ia | ia]$$

に由来する電子相関を相関汎関数から取り除く必要がある。現在、この問題にも取り組んでいる。さらに、この共鳴 DFT にもとづく TDDFT についての定式化も行なった。これらについても、当日紹介する。

【参照論文】

- [1] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, J. Chem. Phys. 120, 8425 (2004).
- [2] M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys., 123, 144106 (2006).
- [3] M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, J. Chem. Phys., 124, 034504 (2007).
- [4] T. Tsuneda, H. Nakano, and K. Hirao, J. Chem. Phys., 103, 6520 (1995).