

DFT/TDDFT における励起エネルギー「過大」評価問題

(物材機構・MANA¹, JST・さきがけ², 物材機構・計算セ³, Cambridge 大・化学⁴)○ 館山佳尚^{1,2}, 大塚教雄³, Michiel Sprik⁴

[序] 溶液中の金属錯体の光吸収は実在系にて広く応用されている。溶液色変化は酸化還元反応をはじめとする多くの反応にみられ、滴定などの測定に用いられる。また配位子、溶媒などの“環境”を変化させることにより色を制御するといった技術も発展している。

しかしこのような系に対する定量的計算アプローチはそれほど進んでいない。溶媒などの環境分子が溶質の intrinsic な吸収スペクトルを変化させるソルバトクロミック効果を理解するためには溶媒-溶質間相互作用の分子レベルでの取り扱いが必要となるし、また環境の構造的・分極的揺らぎを考慮しなければ振電効果・選択則変化などの議論ができない。従って溶質+環境全体の動的取り扱いが必要不可欠となる。また非局在状態が絡む励起や電荷移動(CT)励起といった溶質-溶媒間の様々な励起が現れることから、電子状態計算の精度についても注意を払う必要がある。

このような問題に対する理論計算の精度評価という動機のもと代表的な酸化剤である過酸化マンガンイオン (MnO_4^-) 水溶液の光吸収スペクトルについて水分子を露に取り扱った DFT および TDDFT 計算を行なった。その結果 TDDFT-BLYP レベルですでに励起エネルギーを過大評価し、非局所 Hartree-Fock(HF) 交換項を入れるとそれが悪化するという結果を得た。この問題に焦点をあて議論する。

[計算手法] 励起エネルギー計算にはオーソドックスな線形応答(LR)TDDFT を用いた。交換相関汎関数としては BLYP およびハイブリッド汎関数 PBE0 を使用した。これは MnO_4^- 分子の HOMO が正四面体配位する O に局在する一方 LUMO は Mn の 3d 軌道を中心に構成されていることから、励起が Ligand-Metal Charge-Transfer (LMCT) の性格を持つことを考慮したためである。当初の予想は BLYP が励起エネルギーを過小評価し、25%非局所 HF 交換項を持つ PBE0 がそれを補正して実験値に近づけるといったものであった。

溶液系は MnO_4^- に 30 水分子を加えたスーパーセルを構成し、周期的境界条件のもと室温下での Car-Parrinello MD を行なった後、サンプルした構造群に対して LR-TDDFT 計算を適用した。局在および非局在電子状態を同レベルで扱うために擬ポテンシャル法と組み合わせた平面波(PW)基底を用いた。計算コードは CPMD を用いた。

参照となる MnO_4^- 気体分子系に対しては水分子を抜いたうえで同等の計算条件を用いた。さらに精度確認を目的に Gaussian03 を用いた TDDFT(BLYP,B3LYP), CIS, TD-HF, SAC/SAC-CI 全電子計算も行なった。それらの基底には Ahlrichs pVDZ および pVTZ を用いた。

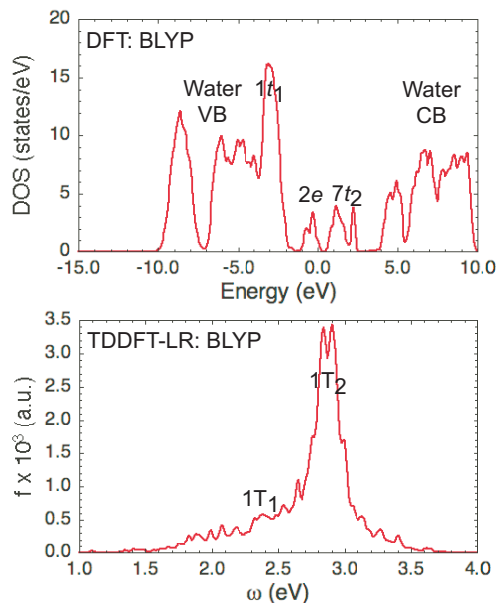
[結果と考察] Figure に BLYP 汎関数を用いた MnO_4^- 水溶液系の DFT Kohn-Sham(KS) 状態密度(DOS)と TDDFT 励起エネルギースペクトルを示す。KS-DOS において HOMO($1t_1$) は水の価電子帯中に埋まり、LUMO($2e$) は水の gap 中に位置した。HOMO-LUMO KS gap は 2.2eV 程度となった。TDDFT スペクトルでは HOMO-LUMO 遷移を origin とする禁制 $1T_1$ 遷移と許容 $1T_2$ 遷移が観測された。 $1T_1$ 遷移は 2.4eV 周辺に存在するが溶液中でも十分な振動子強度を

持てないことが分かった。従って実験で観測される紫色は許容 $1T_2$ 遷移に起因することになるのだが、その計算値は 2.8-9eV となり実験値を 0.5-6eV 過大評価するものとなった。

LMCT 励起を念頭に採用した PBE0 では結果は更に悪化した。HOMO-LUMO KS gap が 3.5eV 程度となり、TDDFT による許容 $1T_2$ 励起のエネルギーも 3.15eV までしか低下しなかった。即ち hybrid 汎関数の PBE0 の方が BLYP より精度が悪いという状況となった。これらの結果は "hybrid 汎関数による励起エネルギーの改善" が物理的・化学的本質に基づいた改善なのか？あるいは過小評価傾向のノーマル GGA と過大評価傾向の非局所 HF 交換項を混合したことにより改善しているように見えているだけなのか？再度吟味する必要性を示唆する。

この過大評価を吟味するために、 MnO_4^- 気体分子系に対して TDDFT 擬ポテンシャル・全電子計算および量子化学計算を行なった。それらの結果を他の計算値と共に Table にまとめた。それによると TDDFT 計算はどれも励起エネルギー過大評価を示すという結果になった。また量子化学計算においても過小評価をはじめとして励起エネルギーの大きなバラツキが見られ、普通ではない結果を示している。これらは MnO_4^- が電子状態計算の困難な系であることを示している。その原因考察は現在進行中であり講演にて議論したい。

溶液系の光吸収スペクトル計算という観点で見た場合、まず溶液系で観測されている許容遷移のダブルホーン形状が計算でも再現されていることが分かった。これはダイナミクスを考慮した効果である。またソルバトクロミック効果は大きくないことも分かった。元々正四面体配置は分極を持たず、溶液中においてもその構造対称性は大きく崩れなかったことから妥当な結果となっている。以上により平面波 (PW) 基底の TDDFT 計算が溶液系の光吸収問題の議論に適用可能であることは示されたと考えられる。



Figure(left): Kohn-Sham DOS and TDDFT excitation spectra of aqueous MnO_4^- at the BLYP level.

Table(below): Excitation energies of gaseous MnO_4^- (ω_{1T_2}) in the present and previous calculations.

This work	ω_{1T_2}	Other works	ω_{1T_2}
TD-BLYP-PW	2.8	TD-BP ¹	2.82
TD-PBE0-PW	3.15	TD-LB94 ¹	2.63
TD-BLYP-Gaussian	2.78	SAC/SAC-CI ²	2.57
TD-B3LYP-Gaussian	2.77	SDCI ³	2.6
TD-HF	1.76	EXT-STEOM ⁴	1.92
CIS	3.05	STEOM-CCSD ⁵	1.22
SAC/SAC-CI Lv3	1.44	EOM-CCSD ⁵	2.24
BLYP-PP (KS gap)	2.2	Exp. ⁶	2.27

[1] S. J. A. van Gisbergen *et al.*, JPCA **103**, 6835 ('99). [2] H. Nakai *et al.*, JCP**95**, 8287 ('91). [3] H. Johansen *et al.*, Chem. Phys. **74**, 77 ('83). [4] M. Nooijen *et al.*, JCP**113**, 494 ('00). [5] M. Nooijen, JCP **111**, 10815 ('99). [6] S. L. Holt *et al.*, Theor. Chim. Acta **7**, 313 ('67): The calculations were done on the supercomputers at NIMS, ISSP, Univ. of Tokyo and Tohoku Univ. This work was supported by Grant-in-Aid for Scientific Research (C) 20540384.