

## 時間依存密度汎関数理論の凍結軌道解析

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>) ○今村 穰<sup>1</sup>, 菊池 那明<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

時間依存密度汎関数理論(TDDFT)法及びそれに対する Tamm-Dancoff 近似(TDDFT/TDA)が価電子励起の計算に広く用いられている。これは、従来よく用いられていた 1 電子励起配置間相互作用(CIS)法と同程度の計算コストで、且つ、高い精度を与えるためである。しかし、TDDFT/TDA 法と CIS 法との違いに関してはあまり議論がされてきていない。例えば、HOMO-LUMO 間の軌道エネルギー差 $\Delta\epsilon$ は、一般的に HF 法が DFT 法よりも大きな値を与えることが知られている。一方、 $\Delta\epsilon$ や 2 電子積分、交換相関汎関数から表現される励起エネルギーは、TDDFT/TDA 法と CIS 法でそれほど差が無い値が得られることが知られている。本研究ではこのような違いを含めて TDDFT/TDA 法と CIS 法の比較を行う。

## 【凍結軌道解析(FZOA)】

本研究では FZOA[1-6]を用いて TDDFT/TDA 法と CIS 法の比較を行う。FZOA は、励起に大きく寄与する軌道間の励起のみを考慮した励起状態計算を行う解析手法である。今までの FZOA を様々な高い対称性を持つ分子に適用し、(i)縮退軌道間で最も高い遷移が許容遷移である、(ii)許容遷移と禁制遷移間にはエネルギーギャップが大きい、という 2 つの一般則[1-4,6]を得ることに成功している。その FZOA を TDDFT/TDA 法に拡張[5]すると以下のような表式で励起エネルギー  $\Delta E$  を表現することができる。

$$\Delta E = A + B + C \quad (1)$$

ここで、 $A$  は軌道エネルギー差、 $B$  はクーロン項  $J_{ov}$ 、交換項  $K_{ov}$ 、交換相関項による寄与  $K_{ov}^{\text{DFT}}$ 、 $C$  項は、 $(oo'|vv')$ 、 $(ov|o'v')$ 、 $(ov|w_{xc}|o'v')$  でそれぞれ表される。ここで用いている  $\{o, o'\}$  と  $\{v, v'\}$  は占有軌道、非占有軌道をそれぞれ表し、 $w_{xc}$  は交換相関項の電子密度に関する 2 次微分を表す。表 1 に TDDFT/TDA の場合の CO 分子の  $\pi \rightarrow \pi^*$  励起エネルギーを載せた。CO の結合軸を z 軸とすると、 $\{i, j\}$  は  $\pi_x, \pi_y$  を表し、 $\{a, b\}$  はその反結合性軌道を表す。ここで、 $c_{\text{HF}}$  は HF 交換項の割合を表す。例えば、 $c_{\text{HF}}$  が 1.0 の場合、CIS と一致し、B3LYP や BLYP の場合は、 $c_{\text{HF}}$  は 0.2 と 0.0 の値をとる。

## 【TDDFT/TDA 法と CIS 法の比較】

CO 分子の  $\pi \rightarrow \pi^*$  励起の場合に TDDFT/TDA 法と CIS 法の比較を行う。CO 分子の結合距離は、実験値(1.1283 Å)を用いた。交換相関汎関数として BLYP 及び B3LYP を、基底関数として cc-pVDZ を用いた。参考として SAC-CI 法の結果も掲載した。必要な積分は、量子プログラムパッケージ GAMESS を書き換えて求めた。今後、BLYP, B3LYP を用いた TDDFT/TDA 法のことを TD-BLYP, TD-B3LYP と表す。

図 1 に TD-BLYP, TD-B3LYP, CIS で得られた  ${}^1\Sigma^+$ ,  ${}^1\Delta$ ,  ${}^1\Sigma^-$  の状態を描いた。詳細な数値は、表 2 に

Table 1. FZOA energy components of  $\pi \rightarrow \pi^*$  excitation energies for CO molecule

State	A	B	C
${}^1\Sigma^+$	$(\epsilon_a - \epsilon_i)$	$(-c_{\text{HF}}J_{ia} + 2K_{ia} + (1 - c_{\text{HF}})K_{ia}^{\text{DFT}})$	$\{-c_{\text{HF}}(ab ij) + 2(ai jb) + (1 - c_{\text{HF}})(ai w_{xc} jb)\}$
${}^1\Delta$	$(\epsilon_a - \epsilon_i)$	$(-c_{\text{HF}}J_{ia} + 2K_{ia} + (1 - c_{\text{HF}})K_{ia}^{\text{DFT}})$	$\{-c_{\text{HF}}(ab ij) + 2(ai jb) + (1 - c_{\text{HF}})(ai w_{xc} jb)\}$
	$(\epsilon_a - \epsilon_i)$	$(-c_{\text{HF}}J_{ja} + 2K_{ja} + (1 - c_{\text{HF}})K_{ja}^{\text{DFT}})$	$\{-c_{\text{HF}}(ab ij) + 2(aj ib) + (1 - c_{\text{HF}})(aj w_{xc} ib)\}$
${}^1\Sigma^-$	$(\epsilon_a - \epsilon_i)$	$(-c_{\text{HF}}J_{ja} + 2K_{ja} + (1 - c_{\text{HF}})K_{ja}^{\text{DFT}})$	$\{-c_{\text{HF}}(ab ij) + 2(aj ib) + (1 - c_{\text{HF}})(aj w_{xc} ib)\}$

載せた。 $A$  項の $\pi$ と $\pi^*$ 軌道間のエネルギー差は、上述の通り用いる方法により大きく異なることがわかる。TD-BLYP と TD-B3LYP の場合は、9.90, 12.28 eV に対し、CIS では、21.47 eV となる。 $B$  項については、 $K_{ov}^{DFT}$  が比較的寄与が小さいため、 $J_{ov}$  と  $K_{ov}$  が主に振る舞いを決定していることがわかる。まず、 $B$  項により分裂した低い状態に関して詳細を検討すると、TD-BLYP の場合は  $B$  項の影響は

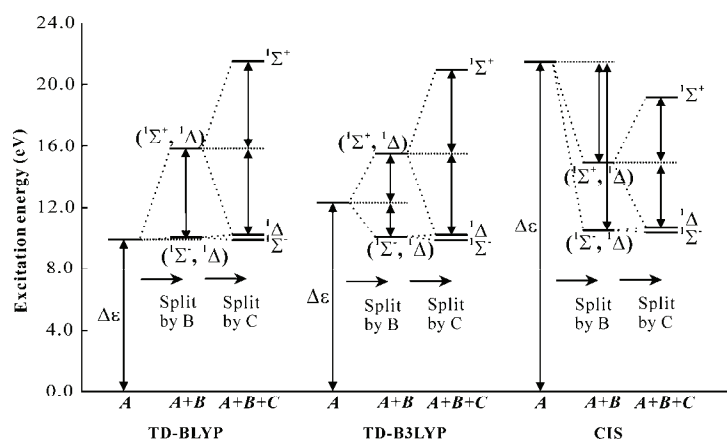


Figure 1. Schematic picture of excitation-energy splitting of CO

少なく軌道エネルギー差と近い値を与える。一方、CIS や TD-B3LYP の場合は、 $-c_{HF} J_{ja}$  の寄与により大きく安定化していることがわかる。高い状態は、TD-BLYP や TD-B3LYP の場合 5.81, 3.28 eV 不安定化し、CIS の場合 6.56 eV 安定化している。 $A$  項と  $B$  項を考慮した時点で得られた 2 つの分裂した状態のエネルギー準位は TD-BLYP, TD-B3LYP, CIS で近いエネルギー準位を与えていることがわかる。

$C$  項では、 $(ia|jb)$  が大きな寄与を持っている。例えば、TD-BLYP, TD-B3LYP, CIS では、3.01, 2.87, 2.31 eV となる。よって、 $(ia|jb)$  の寄与を含む高い状態だけ大きく分裂する傾向がある。一方、低い状態に関しては  $(ab|ij)$ ,  $(ja|ib)$ ,  $(ja|w_{xc}|ib)$  の寄与が比較的小さいため、 $C$  項の寄与で大きく変化せず  $A+B$  項で得られた準位に近いままである。許容遷移の  $1\Sigma^+$  状態に対する励起エネルギーは、TD-BLYP, TD-B3LYP, CIS でそれぞれ 21.53, 20.93, 19.13 eV となる。他の状態は 9.85 eV から 10.68 eV となり、SAC-CI の結果や実験値に近い励起エネルギーを与えることがわかる。以上の検討から  $A+B$  項は、HF 交換項の割合に依存せず近いエネルギー準位を与え、 $C$  項は、全手法で近いエネルギー分裂を与えることがわかった。よって、 $A$  項の寄与が大きく異なるにもかかわらず、近い励起エネルギーを与えることがわかった。

Table 2. FZOA energy components of the CO molecule by CIS, TD-BLYP and TD-B3LYP in eV.

State	$B$					$C$			Excitation energy				
	$\Delta\epsilon$	$c_{HF} J_{ov}$	$K_{ov}$	$K_{ov}^{DFT}$	Total	$c_{HF} (ab ij)$	$(ov o'v')$	$(ov w_{xc} o'v')$	Total	FZOA	Full	Exptl.	
TD-BLYP	$1\Sigma^+$	9.90	0.00	3.72	-1.47	5.96	0.00	3.01	-0.35	5.67	21.53	14.71	
	$1\Delta$		0.00	0.35	-0.56	0.15		0.35	-0.56	-5.67	10.20	10.20	10.23
	$1\Sigma^-$		0.00	0.35	-0.56	0.15		0.35	-0.56	-0.15	9.90	9.90	9.88
TD-B3LYP	$1\Sigma^+$	12.28	2.69	3.55	-1.12	3.28	0.09	2.87	-0.28	5.37	20.93	15.09	
	$1\Delta$		2.52	0.34	-0.42	-2.26		0.34	-0.42	-5.37	10.19	10.17	10.23
	$1\Sigma^-$		2.52	0.34	-0.42	-2.26		0.34	-0.42	0.17	9.85	9.83	9.88
CIS	$1\Sigma^+$	21.47	12.29	2.86	0.00	-6.56	0.38	2.31	0.00	4.23	19.13	14.75	
	$1\Delta$		11.52	0.28	0.00	-10.97		0.28	0.00	-4.23	10.68	10.53	10.23
	$1\Sigma^-$		11.52	0.28	0.00	-10.97		0.28	0.00	0.18	10.33	9.99	9.88

[1] H. Nakai, H. Morita, H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. **100**, 15753 (1996). [2] H. Nakai, H. Morita, P. Tomasello, H. Nakatsuji, J. Phys. Chem. A **102**, 2003 (1998). [3] H. Morita, H. Nakai, H. Hanada, H. Nakatsuji, Mol. Phys. **92**, 523 (1997). [4] T. Baba, Y. Imamura, M. Okamoto, H. Nakai, Chem. Lett. **37**, 322 (2008). [5] Y. Imamura, T. Baba, H. Nakai, Chem. Lett. **38**, 528 (2009). [6] H. Nakai, Chapter 5 p. 353-385 in *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems, Progress in Theoretical Chemistry and Physics 19*, edited by P. Piecuch et al. (Springer, Heidelberg, 2009).