

拡張系の軌道エネルギー差と励起エネルギーの関係性

(山梨大燃研) ○常田 貴夫

Orbital energy gaps vs excitation energies for extended systems

(Univ. Yamanashi) ○Takao Tsuneda

【序】 固体バンド計算において、バンドギャップは HOMO-LUMO ギャップとして見積もられてきた。それは、「固体のような無限拡張系では HOMO-LUMO ギャップは励起エネルギーであるバンドギャップに近づく」という仮定にもとづいている。分子系では両者は大きく異なるが、実は固体でも大きく異なることは明らかである。系によらず HOMO と LUMO のエネルギーはそれぞれ垂直イオン化ポテンシャル(IP)と垂直電子親和力(EA)の逆符号であることは確認されている[1]。固体の IP や EA も光電子スペクトル解析で測定できるが、HOMO-LUMO ギャップ、つまり $IP - EA$ はバンドギャップとは大きく異なる。上記の誤った仮定が受け入れられてきたのは、密度汎関数法(DFT)計算の HOMO-LUMO ギャップ値が実験のバンドギャップ値に近いからである。実際、従来の DFT は半導体のバンドギャップに近い(あるいは若干小さい)HOMO-LUMO ギャップを与える。次善の策として HOMO-LUMO ギャップを使うわけである。

この状況は否応なく変わりつつある。長距離補正(LC)DFT[2]が分子の価電子軌道エネルギーを占有・非占有軌道の別なく定量的に与えることが最近明らかになった[3]。これは DFT のみならず *ab initio* 波動関数法を含めて初めてである[4]。このことは、長距離交換やバランスのよい電子相関が軌道エネルギーを高精度に与えるのに必須であることを示す。この LC-DFT 計算による半導体の HOMO-LUMO ギャップは実験によるバンドギャップよりずっと大きい[5]。このことは上記の議論を裏づける。しかし、この状況を受けて固体バンド計算では、むしろ長距離交換を取り除いた DFT 計算による HOMO-LUMO ギャップでバンドギャップに近づける手法が広まりつつある。この手法は、HOMO-LUMO ギャップ計算における長距離交換の効果がそのギャップとバンドギャップとの差にほぼ等しいことを仮定している。しかし、この差における長距離交換の効果を検証した例は知る限りない。

本研究では、拡張系の軌道エネルギー差と時間依存 DFT(TDDFT)による励起エネルギーとの差における長距離交換効果を検証する。拡張系としては、1次元拡張系として炭化水素ポリエン系、2次元拡張系として多環芳香族炭化水素系(平面)とフラーレン系(球表面)、3次元拡張系としてダイヤモンド系を選んだ。これらの系の軌道エネルギー差と TDDFT 励起エネルギーを LC-DFT などを使って計算・比較するとともに、各拡張系における励起エネルギーの変化について検証した。

【計算方法】 図1に示す1から3次の拡張系について BLYP, B3LYP, LC-BLYP の各汎関数を使って構造最適化計算を行ない、TDDFT によって励起エネルギー計算を行なった。基底関数には cc-pVDZ 基底を使った。

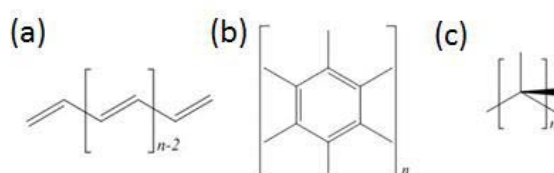


図1. 計算した(a)1次, (b)2次, (c)3次の拡張系。

【結果と考察】 まず、軌道エネルギー差と励起エネルギーとの差についてであるが、長距離補正することにより大きく変化することがわかった。従来の DFT ではその差は小さいが、LC-DFT の場合は軌道エネルギー差が一般的に IP - EA に近いことが確かめられている。励起エネルギーは通常 IP - EA の半分以下であるが、TDDFT はそのレベルまで戻ることがわかった。これは、系の大きさによらず、バンドギャップ計算には TDDFT が必要であることを示唆している。このことは解析的にも示すことができる。

続いて図 2 に 1 次拡張系の炭化水素ポリエン系の最低励起エネルギー(a)と 2 次元平面拡張系の多環芳香族炭化水素系の最低高ピークの励起エネルギー(ベンゼンの 1^1E_{1u} 励起エネルギーに相当, b)の各ユニット数に対する変化をプロットし、実験値と比較した。ポリエン系については多参照理論である CASCI-MRMP 法や PPP-DMRG 法の結果とも比較した。まず図 2(a)より、LC-BLYP は 1 次元的に拡張した場合においてもポリエンの最低励起エネルギーを実験や多参照理論と同程度に与えることがわかる。このことから、少なくとも 1 次元的に拡張した系については、LC-DFT は励起エネルギーを高精度に与えるといえる。一方、図 2(b)より、2 次元拡張系の多環芳香族炭化水素の最低高ピークの励起エネルギーについては、実験値は B3LYP や BLYP の計算値に近く、LC-DFT の計算値よりかなり低い。ただし、その差はだいたい一定値に収束していく。ここで注目すべきは、ベンゼン(n=1)やナフタレン(n=2)においてすでに LC-BLYP の計算値は実験値より過大評価していることであり、その差が維持されていることである。ベンゼンやナフタレンの場合、LC-TDDFT が励起エネルギーを過大評価するのは、TDDFT が 2 電子励起の効果を取り込んでいないことに起因する。したがってこの結果は、ユニットの電子励起に 2 電子励起効果が含まれるのであれば、拡張系でもその誤差は維持されることを意味する。同様な傾向はフラレーンについても見られる。このことから、グラフェンやフラレーンなどのバンドギャップでは本来、2 電子励起が重要な寄与をすることが示唆される。他の結果については当日示す。

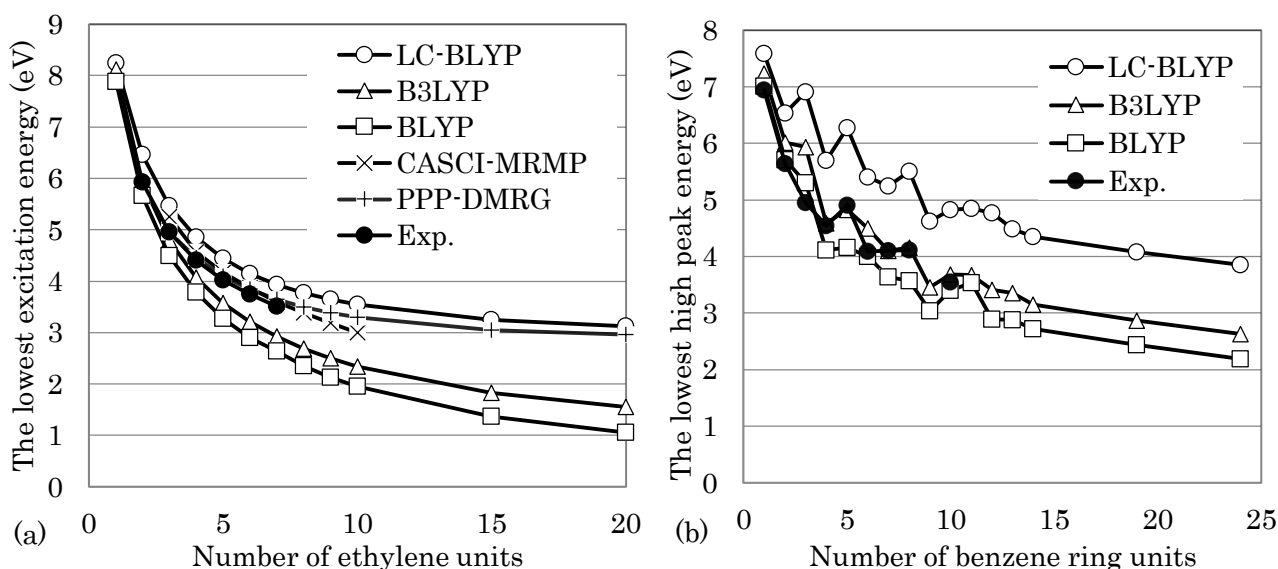


図 2. 励起エネルギーのユニット数に対する変化。(a) 炭化水素ポリエン, (b) 多環芳香族炭化水素系。

【参考文献】 [1] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz Jr., Phys. Rev. Lett., **49**, 1691 - 1694, 1982. [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **115**, 3540 - 3544, 2001. [3] T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao, J. Chem. Phys., **133**, 174101, 2010. [4] 常田, 「密度汎関数法の基礎」(講談社, 2012); T. Tsuneda, ``Density Functional Theory in Quantum Chemistry'' (Springer, 2014) [5] I. C. Gerber, J. G. Angyan, M. Marsman, and G. Kresse, J. Chem. Phys., **127**, 054101, 2007.