

(東大院工<sup>1</sup>、ORNL<sup>2</sup>) ○多和田 宜浩<sup>1</sup>、常田 貴夫<sup>1</sup>、柳澤 将<sup>1</sup>、柳井 毅<sup>2</sup>、平尾 公彦<sup>1</sup>

【序】時間依存密度汎関数法 (Time-dependent DFT: TDDFT) とは、1 電子励起配置関数相互作用と同程度の計算コストで励起状態のプロパティを精度良く再現する理論である。しかし、従来の汎関数を用いた TDDFT 計算では Rydberg 励起エネルギーおよび振動子強度が過小評価される傾向がある。これは、DFT 交換汎関数が長距離漸近相互作用条件を満足しないことが原因とされてきた。本研究では、新たなアプローチとして長距離交換相互作用補正 (Long-range eXchange Correction: LRXC) 法<sup>1)</sup>を適用し、これらの欠点を改善することを試みた。LRXC 法は 2 電子間距離が大きい部分のみ Hartree-Fock 交換積分で補正し、従来の汎関数では取り込まれていない長距離交換相互作用をあらわに取り込む。

【理論】Kohn-Sham 法では、Hartree-Fock 交換積分は次式で定義される交換汎関数

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3 \mathbf{R} \quad (1)$$

およびその電子密度による微分  $\delta E_x / \delta \rho_{\sigma}$  によって表される。ここで電子反発を誤差関数を用いて短距離成分と長距離成分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2)$$

ここで、 $\mu$  は Hartree-Fock 交換積分による補正の度合いを決めるパラメータである。したがって、交換積分は短距離成分  $E_x^{sr}$  と長距離成分  $E_x^{lr}$  の和となる。

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[ \sqrt{\pi} \text{erf} \left( \frac{1}{2a_{\sigma}} \right) + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) \exp \left( -\frac{1}{4a_{\sigma}^2} \right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 \right] \right\} d^3 \mathbf{R}, \quad a_{\sigma} = \frac{\mu}{6\sqrt{\pi}} \rho_{\sigma}^{-1/3} K_{\sigma}^{1/2} \quad (3)$$

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (4)$$

一般に TDDFT においては次式を解くことにより励起エネルギー  $\Delta E$  と応答関数  $\mathbf{F}$  が得られる。

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} (\mathbf{A} + \mathbf{B}) (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{1/2} \mathbf{F} = (\Delta E)^2 \mathbf{F} \quad (5)$$

ここで、行列  $A$  および  $B$  は以下のように定義される。

$$A_{ia\sigma, jb\tau} = (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\tau} + K_{ia\sigma, jb\tau}, \quad B_{ia\sigma, jb\tau} = K_{ia\sigma, jb\tau},$$

$$K_{ia\sigma, jb\tau} = (ia\sigma | bj\tau) + \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\delta^2 E_{xc}^{sr}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1) \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_2)} \phi_{j\tau}(\mathbf{r}_2) \phi_{b\tau}(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 + K_{ia\sigma, jb\tau}^{HF} \quad (6)$$

TD-LRXC では誤差関数付き Hartree-Fock 交換積分を含むため、

$$K_{ia\sigma, jb\tau}^{HF} = \delta_{\sigma\tau} \iint \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_{b\sigma}(\mathbf{r}_2) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \quad (7)$$

という形をとる。したがって、

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})_{ia\sigma, jb\tau} = (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\tau} + K_{ia\sigma, jb\tau}^{HF} - K_{ia\sigma, jb\tau}^{HF} \quad (8)$$

となり、純粋汎関数では第 2 項は 0 になるが TD-LRXC では 0 とならず非対角項が生ずる。

【計算方法】交換汎関数には Becke1988、相関汎関数には One-parameter Progressive(OP)を用い計算した。また、基底関数には Augmented Sadlej basis を使った。すべての計算は *UTChem*

で行った。比較として長距離漸近補正を施す van Leeuwen-Baerends(LB)法<sup>2)</sup>および Asymptotic Correction(AC)<sup>3,4)</sup>法を試みた。AC 法とは漸近領域のポテンシャルの振る舞いが、

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{xc\sigma}(\mathbf{r}) \rightarrow -\frac{1}{r} + I_{\sigma} + \varepsilon_{\sigma}^{HOMO}, \quad V_{xc\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\sigma}]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (9)$$

となるように汎関数に補正をかける方法である。ここで  $I_{\sigma}$  は  $\sigma$  スピンのイオン化エネルギーであり、 $\varepsilon_{\sigma}^{HOMO}$  は基底状態の HOMO 軌道エネルギーである。Rydberg 軌道エネルギーはイオン化状態エネルギーと近いいため、AC 法は Kohn-Sham 法で上がりきらなかった Rydberg 励起エネルギーを押し上げる効果を与えている。LB 法はこの第 2 項目以降の補正を入れない。また、比較として B3LYP/TD-B3LYP も行った。

【結果】窒素分子の励起状態の計算結果を Table に示す。Rydberg 励起では BOP/TD-BOP は

Table: Computed vertical excitation energies and oscillator strengths of N<sub>2</sub>

Excitation Energy(eV)		LRXC	BOP	LB	AC	B3LYP	Exp.
State	Transition						
Valence:							
<sup>1</sup> Δ <sub>u</sub>	π <sub>u</sub> → π <sub>g</sub>	9.89	9.89	9.57	9.99	9.72	10.27
<sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	π <sub>u</sub> → π <sub>g</sub>	9.39	9.59	9.35	9.68	9.31	9.92
<sup>1</sup> Π <sub>g</sub>	σ <sub>g</sub> → π <sub>g</sub>	9.30	9.07	8.69	9.15	9.24	9.31
<sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	σ <sub>u</sub> → π <sub>g</sub>	10.73	10.27	10.27	10.55	10.62	11.19
<sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	π <sub>u</sub> → π <sub>g</sub>	9.39	9.59	9.35	9.68	9.31	9.67
<sup>3</sup> Δ <sub>u</sub>	π <sub>u</sub> → π <sub>g</sub>	8.33	8.35	8.24	8.41	7.96	8.88
<sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	σ <sub>g</sub> → π <sub>g</sub>	7.75	7.50	7.36	7.53	7.54	8.04
<sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	π <sub>u</sub> → π <sub>g</sub>	7.43	7.55	7.49	7.59	7.03	7.75
Rydberg:							
<sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	σ <sub>g</sub> → 3pσ <sub>u</sub>	11.86	10.26	8.73	12.26	11.53	12.98
<sup>1</sup> Π <sub>u</sub>	σ <sub>g</sub> → 3pπ <sub>u</sub>	11.81	10.27	8.57	12.10	11.55	12.90
<sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	σ <sub>g</sub> → 3sσ <sub>g</sub>	11.34	10.09	8.15	11.54	11.18	12.20
<sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	σ <sub>g</sub> → 3sσ <sub>g</sub>	10.94	9.97	7.81	11.24	10.62	12.00
Mean absolute deviations							
Valence:		0.35	0.40	0.59	0.31	0.54	
Rydberg:		1.03	2.37	4.21	0.73	1.30	
Total:		0.58	1.06	1.80	0.45	0.79	
Oscillator Strength(10 <sup>-2</sup> )							
Rydberg:							
<sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	σ <sub>g</sub> → 3pσ <sub>u</sub>	22.05	0.69	8.04	8.36	3.84	27.90
<sup>1</sup> Π <sub>u</sub>	σ <sub>g</sub> → 3pπ <sub>u</sub>	10.13	0.28	4.20	3.09	1.33	24.30
Mean absolute deviations							
Rydberg:		10.01	25.62	19.98	20.37	23.51	
Percentage(%)		39.65	98.19	76.95	78.66	90.37	

2eV 近い誤差があり、振動子強度も 3 桁の違いがある。しかし、

LRXC-BOP/ TD-LRXC-BOP は

これらの誤差を、特に Rydberg

励起において、大幅に改善した。

振動子強度は唯一、桁が実験値

と一致している。他の理論と比較すると、励起エネルギー、振

動子強度の両方において

B3LYP/TD-B3LYP を十分に上

回る精度を与えている。一方、

漸近領域を補正する

LB-BOP/TD-BOP はすべての

プロパティを悪化させている。

さらに、AC-BOP/TD-BOP は励

起エネルギーにおいては、

LRXC-BOP/TD-LRXC-BOP を

上回る結果を与えているが、振

動し強度を 1 桁過小評価する。

これらの結果から、Rydberg 励

起エネルギー及び振動子強度の過小評価の原因は、交換汎関数の漸近相互作用の再現性の欠如よりもむしろ 2 電子間相互作用の欠如にあることが強く示された。他の分子についても同様な結果が得られた。理論の詳細と他の分子の計算結果は当日発表する。

#### 【参考文献】

(1)H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, J. Chem. Phys., **115**, 3540(2001)

(2)R. van Leeuwen, E.J. Baerendes, Phys. Rev. A, **49**, 2421(1994)

(3)D.J. Tozer, N.C. Handy, J. Chem. Phys., **109**, 10180(1998)