

## 2P057

CV-B3LYP 汎関数の開発と応用 - 内殻、価電子励起状態の高精度計算へ向けて -  
(早大理工) 中田彩子、今村穰、中井浩巳

【緒言】時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、比較的少ない計算コストで定量的な結果を与えることから、価電子励起状態の計算に盛んに用いられている。しかし、TDDFTはこれまで内殻励起状態計算にはほとんど適用されてこなかった。本研究ではこれまで、従来の汎関数を用いてTDDFT計算を行い、内殻励起に関する計算精度を検証してきた<sup>[1]</sup>。CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>分子の1s → 2pπ\*の励起エネルギーをTDDFT, TDHF/cc-pCVTZで計算したところ、全ての分子においてTDHFは5 eV以上過大評価、pure-TDDFTでは15 eV以上過少評価した。それに対し、HF 交換項とDFT交換相関項の両方を取り込んだhybrid-TDDFTでは精度の改善が見られ、特にBHHLYPは誤差2.8 eVと最も良い結果を与えた。しかし、原子化エネルギーなどの価電子が重要な役割を果たす物理量では、BHHLYPよりもB3LYPの方が精度の高い結果を与えることが知られている。そこで本研究では、内殻電子および価電子の挙動がそれぞれBHHLYPおよびB3LYPに従うようなhybrid汎関数core-valence (CV)-B3LYPを提案する。

【方法】内殻軌道と価電子軌道を区別することによって、エネルギーは以下のように内殻 - 内殻、内殻 - 価電子、価電子 - 価電子軌道間の相互作用に分割される。

$$\begin{aligned}
 E = & 2 \sum_k^{\text{core}} H_k + 2 \sum_m^{\text{valence}} H_m + 2 \sum_{k>l}^{\text{core}} J_{kl} + 2 \sum_k^{\text{core}} \sum_m^{\text{valence}} J_{km} + 2 \sum_m^{\text{valence}} \sum_k^{\text{core}} J_{mk} + 2 \sum_{m>n}^{\text{valence}} J_{mn} \\
 & + a_{cc} \sum_{k>l}^{\text{core}} (-K_{kl}) + a_{cv} \sum_k^{\text{core}} \sum_m^{\text{valence}} (-K_{km}) + a_{cv} \sum_m^{\text{valence}} \sum_k^{\text{core}} (-K_{mk}) + a_{vv} \sum_{m>n}^{\text{valence}} (-K_{mn}) \\
 & + (1 - a_{cc}) E_x^{\text{Slater}}[\rho_c] + (1 - a_{cv}) (E_x^{\text{Slater}}[\rho] - E_x^{\text{Slater}}[\rho_c] - E_x^{\text{Slater}}[\rho_v]) + (1 - a_{vv}) E_x^{\text{Slater}}[\rho_v] \\
 & + b_{cc} E_x^{\text{B88}}[\rho_c] + b_{cv} (E_x^{\text{B88}}[\rho] - E_x^{\text{B88}}[\rho_c] - E_x^{\text{B88}}[\rho_v]) + b_{vv} E_x^{\text{B88}}[\rho_v] \\
 & + c_{cc} E_c^{\text{VWN}}[\rho_c] + c_{cv} (E_c^{\text{VWN}}[\rho] - E_c^{\text{VWN}}[\rho_c] - E_c^{\text{VWN}}[\rho_v]) + c_{vv} E_c^{\text{VWN}}[\rho_v] \\
 & + (1 - c_{cc}) E_c^{\text{LYP}}[\rho_c] + (1 - c_{cv}) (E_c^{\text{LYP}}[\rho] - E_c^{\text{LYP}}[\rho_c] - E_c^{\text{LYP}}[\rho_v]) + (1 - c_{vv}) E_c^{\text{LYP}}[\rho_v]
 \end{aligned} \tag{1}$$

$H, J, K$ は一電子項、クーロン項、HF交換項を表しており、 $E_x$ および $E_c$ はDFT交換、相関エネルギーを表している。 $k, l$ は内殻軌道、 $m, n$ は価電子軌道である。また、 $\rho$ は全電子密度、 $\rho_c$ は内殻電子密度、 $\rho_v$ は価電子密度を表している。DFT交換相関エネルギーに関して、内殻 - 価電子軌道間の相互作用は、全電子密度による寄与から内殻電子密度、価電子密度による寄与を差し引いたものとして表す。係数 $a_{cc}, b_{cc}, c_{cc}$ はBHHLYP、 $a_{vv}, b_{vv}, c_{vv}$ はB3LYP、 $a_{cv}, b_{cv}, c_{cv}$ は両者の平均値に一致させた。軌道を区別したことにより、(1)式を変分して得られるFock演算子は、内殻軌道に関する変分と価電子軌道に関する変分とで異なった形となる。

$$F_c = h + 2 \sum_i^{\text{occ}} J_i - \left( a_{cc} \sum_k^{\text{core}} K_k + a_{cv} \sum_m^{\text{valence}} K_m \right) + (d_{cc} - d_{cv}) \frac{\partial E_{xc}[\rho_c]}{\partial \rho_c} + d_{cv} \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \tag{2}$$

$$F_v = h + 2 \sum_i^{\text{occ}} J_i - \left( a_{cv} \sum_k^{\text{core}} K_k + a_{vv} \sum_m^{\text{valence}} K_m \right) + (d_{vv} - d_{cv}) \frac{\partial E_{xc}[\rho_v]}{\partial \rho_v} + d_{cv} \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \tag{3}$$

(2), (3)式で、四種類の交換相関汎関数は、簡潔のため $E_{xc}$ としてまとめてある。本研究では、Roothaanの結合演算子法<sup>[2]</sup>を用いて $F_c, F_v$ を一つのFock演算子に統一した。得られた軌道エネルギー、軌道係数を用いてTDDFT計算を行い、励起エネルギーを計算した。

【結果】CV-B3LYP, B3LYP, BHHLYPの汎関数を用いてN<sub>2</sub>分子およびいくつかの炭化水素化合物の励起エネルギーを計算した。基底関数はcc-pVDZを用いた。基底状態におけるN<sub>2</sub>分子の軌道エネルギーをTable 1 に示す。予想どおり、CV-B3LYPの内殻軌道エネルギーはBHHLYPに近く、価電子軌道ではB3LYPに近づいている。次に、Table 1 の軌道エネルギーを用いて計算したN<sub>2</sub>分子の励起エネルギーをTable 2 に示す。CV-B3LYPを用いた場合には、1s 2pπ\*の内殻励起エネルギーは、B3LYPよりもBHHLYPの結果に近い値が得られた。価電子励起に関しては、CV-B3LYPの結果はBHHLYPよりもB3LYPに近づいた。また、BHHLYPでは<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>状態と<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>状態の順序が正しく再現されなかったが、CV-B3LYPはB3LYPと同様に正しく再現することができた。Table 3 に、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O およびC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>分子の 1s π\*内殻励起エネルギー、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>6</sub>H<sub>8</sub>分子のπ π\*価電子励起エネルギーを示す。Table 3 に示した分子に関して平均をとった場合でも、CV-B3LYPの内殻励起エネルギー（平均絶対誤差 2.6 eV）はBHHLYP（同 2.1 eV）と同程度の精度であった。価電子励起エネルギーに関するCV-B3LYPの精度（同0.17 eV）はB3LYP（同0.16 eV）と同程度である。また、価電子励起に関して、各分子の共役長はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>分子では 2π, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>分子では 4π, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>分子では 6πであり、共役長が長くなることによるπ π\*励起エネルギーのブルーシフトが正しく再現されていることがわかる。以上より、CV-B3LYP汎関数では内殻励起および価電子励起に関してそれぞれBHHLYP、B3LYPに近い記述を与えており、内殻、価電子励起エネルギーがバランスよく記述できていることが示された。

Table 1. Orbital energies of N<sub>2</sub> molecule [eV].

	BHHLYP	CV-B3LYP	B3LYP
1s	-405.961	<b>-406.507</b>	-392.624
1s*	-405.893	<b>-406.442</b>	-392.575
2sσ	-34.526	<b>-30.430</b>	-30.632
2sσ*	-17.410	<b>-14.634</b>	-14.768
2pπ	-14.368	<b>-12.509</b>	-12.512
2pσ	-13.826	<b>-11.510</b>	-11.415

Table 2. Excitation energies of N<sub>2</sub> molecule [eV].

	BHHLYP	CV-B3LYP	B3LYP	Exptl.
1s 2pπ*	398.53	<b>403.13</b>	389.21	401.0
	(-2.5)	<b>(+2.1)</b>	(-11.8)	
2pσ 2pπ*( <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> )	9.62	<b>9.69</b>	9.43	9.3
	(+0.3)	<b>(+0.4)</b>	(+0.1)	
2pπ 2pπ*( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )	9.11	<b>9.73</b>	9.60	9.9
	(-0.8)	<b>(-0.2)</b>	(-0.3)	
2pπ 2pπ*( <sup>1</sup> Δ <sub>u</sub> )	9.69	<b>10.17</b>	10.03	10.3
	(-0.6)	<b>(-0.1)</b>	(-0.2)	

Table 3. Excitation energies of hydrocarbon compounds [eV].

	BHHLYP	CV-B3LYP	B3LYP	Exptl.		BHHLYP	CV-B3LYP	B3LYP	Exptl.
1s π* core excitation					π π* valence excitation				
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	284.2	<b>289.0</b>	276.0	285.8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6.73	<b>7.13</b>	6.99	7.10
	(-1.6)	<b>(+3.2)</b>	(-11.8)			(-0.37)	<b>(+0.03)</b>	(-0.11)	
CH <sub>2</sub> O	283.5	<b>289.5</b>	275.9	286.0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8.16	<b>8.08</b>	8.20	8.00
	(-2.5)	<b>(+3.5)</b>	(-10.1)			(+0.16)	<b>(+0.08)</b>	(+0.20)	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	285.6	<b>290.9</b>	277.5	287.3	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7.37	<b>7.13</b>	7.23	7.55
	(-1.7)	<b>(+3.6)</b>	(-9.8)			(-0.18)	<b>(-0.42)</b>	(-0.32)	
CH <sub>2</sub> O	528.6	<b>532.0</b>	517.3	530.8	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	6.19	<b>5.86</b>	6.00	5.92
	(-2.2)	<b>(+1.2)</b>	(-13.5)			(+0.27)	<b>(-0.06)</b>	(+0.08)	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	686.8	<b>687.9</b>	671.4	689.3	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	5.11	<b>4.69</b>	4.86	4.95
	(-2.5)	<b>(-1.4)</b>	(-17.9)			(+0.16)	<b>(-0.26)</b>	(-0.09)	
MAE <sup>a</sup>	2.1	<b>2.6</b>	12.2		MAE <sup>a</sup>	0.23	<b>0.17</b>	0.16	

<sup>a</sup>Mean absolute error.