

時間依存密度汎関数法による

電子励起状態構造の非調和性を考慮した振動計算

(東大院・工) 徳良 誠健, 八木 清, 常田 貴夫, 平尾 公彦

【序】近年の電子状態理論の進歩は著しく、分子の基底状態と励起状態のどちらに対しても、多くの理論が開発されてきた。電子励起状態は基底状態と比較して、理論と計算コストの点から困難であるが、時間依存密度汎関数法(TDDFT)は最も計算コストの低い理論として有望である。TDDFT は、Rydberg 励起や電荷移動励起において問題が指摘されているが、これらの問題について十分改善されてきている。1 電子励起しか取り扱うことができない理論的限界はあるが、励起状態計算する方法として多くの研究で使われている。

分子の振動状態は、調和近似によりエネルギーの2次微分から計算できる。しかし、振動数の高い状態については非調和性を考慮しなければいけない。非調和性を考慮した振動状態計算の方法として、Vibrational Self-consistent Filed(VSCF)法とそれを摂動論的に拡張した correlation corrected-VSCF(cc-VSCF)法がある。ポテンシャル曲面として4次力場(Quartic Force Field:QFF)を電子状態計算により求めることで、多原子分子の振動状態計算が実行できる。これらの方法は Gamess に実装されている。

電子励起状態の非調和性振動計算は、励起状態の計算コストが基底状態の計算と比較しても高いこともあり、ほとんどされていない。本研究において、TDDFT 法を用いて、電子励起状態の非調和分子振動計算を試み、その精度を確認した。この計算は Gamess に TDDFT を実装して実行した。

【計算方法】

対象分子は2原子分子と3原子分子の合計13分子とした。密度汎関数はBOP, BLYP, B3LYP, LC-BOPとLC-BLYP(LC:長距離補正[3,4])を用いて、基底関数はMg原子について6-311++G(3df,3pd)とし、それ以外の原子はaug-cc-pVTZとした。

非調和分子振動計算にはcc-VSCF法を用いた。ポテンシャル曲面については、DirectとQFFを用いて計算を行った。

【計算結果】

2原子分子の計算について記載した。いずれの汎関数においてもBH:2¹Σ⁺とAlF:2¹Σ⁺のRydberg励起状態を除いて、断

表1. TDDFTによる励起状態の断熱エネルギー(eV)

state	mode	BOP	BLYP	B3LYP	LC-BOP	LC-BLYP	Expt
BH 1	¹ Π ω _e	2.77	2.70	2.68	2.50	2.44	2.87
2	¹ Σ ⁺ ω _e	5.29	5.22	5.60	6.02	5.93	6.49
BF 1	¹ Π ω _e	6.02	5.99	6.08	6.09	6.07	6.34
BCl 1	¹ Π ω _e	4.41	4.38	4.38	4.35	4.32	4.56
BBr 1	¹ Π ω _e	4.07	4.04	4.02	3.95	3.92	4.21
AlF 1	¹ Π ω _e	5.17	5.19	5.30	5.35	5.36	5.45
2	¹ Σ ⁺ ω _e	6.03	6.01	6.25	6.52	6.49	6.73
Mg ₂ 1	¹ Σ _u ⁺ ω _e	3.17	3.20	3.23	3.29	3.14	3.23
CH ⁺ 1	¹ Π ω _e	2.88	2.82	2.77	2.56	2.49	2.99

表2. TDDFTによる励起状態の結合距離(Å)

state	mode	BOP	BLYP	B3LYP	LC-BOP	LC-BLYP	Expt
BH 1	¹ Π ω _e	1.22	1.21	1.21	1.22	1.21	1.22
2	¹ Σ ⁺ ω _e	1.18	1.18	1.19	1.21	1.20	1.22
BF 1	¹ Π ω _e	1.31	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
BCl 1	¹ Π ω _e	1.69	1.69	1.69	1.69	1.68	1.69
BBr 1	¹ Π ω _e	1.87	1.87	1.86	1.85	1.85	1.87
AlF 1	¹ Π ω _e	1.71	1.70	1.67	1.67	1.67	1.65
2	¹ Σ ⁺ ω _e	1.66	1.65	1.63	1.64	1.63	1.62
Mg ₂ 1	¹ Σ _u ⁺ ω _e	3.21	3.18	3.16	3.11	3.08	3.08
CH ⁺ 1	¹ Π ω _e	1.27	1.24	1.25	1.25	1.22	1.23

熱励起エネルギーに大きな違いは見られなかった(表 1)。また、励起状態の分子構造についてもほとんど違いが見られなかった(表 2)。しかし、振動計算は大きく異なり、Pure 汎関数では過小評価される。

振動数の小さい振動モードは、調和近似による誤差は小さかったが、振動数が大きいほど誤差も大きい。調和近似による振動計算は、非調和計算(QFF と Direct)、及び実験値と比較して、Pure 汎関数である BOP と BLYP を除き、過大評価される。しかし、非調和性を考慮することによって調和近似によって過大評価された振動数が改善され、実験値に近い値が得られる。BOP と BLYP では、調和振動数が過小評価され偶然実験値と一致しているため、非調和性を取り入れることで平均誤差が調和振動計算よりも大きくなる。他の hybrid 汎関数である B3LYP, LC-BOP と LC-BLYP では非調和性を取り入れることで平均誤差が減少している。平均誤差は 30-40cm⁻¹ であり TDDFT の適用は十分に可能である。また、QFF と Direct には大きな違いが見られず、QFF でも十分に精度を保ち計算することが可能であることが示された。

同様の傾向が 3 原子分子系でも確認された。

表3-1. TDDFT(BOP, BLYP, B3LYP)による励起状態の分子振動計算(cm-1)

state	mode	BOP			BLYP			B3LYP			
		Harmonic	QFF	Direct	Harmonic	QFF	Direct	Harmonic	QFF	Direct	
BH	1 ¹ Π	ω _e	2302	2127	2078	2326	2154	2103	2424	2279	2235
	2 ¹ Σ ⁺	ω _e	2685	2635	2556	2706	2644	2567	2668	2595	2530
BF	1 ¹ Π	ω _e	1197	1174	1176	1216	1188	1186	1265	1239	1246
BCl	1 ¹ Π	ω _e	808	775	781	816	785	789	849	823	827
BBr	1 ¹ Π	ω _e	592	554	562	601	565	570	649	622	627
AlF	1 ¹ Π	ω _e	647	619	622	657	630	630	747	731	732
	2 ¹ Σ ⁺	ω _e	781	762	762	796	776	776	842	828	829
Mg ₂	1 ¹ Σ ⁺ _u	ω _e	141	136	136	143	138	138	156	152	152
CH ⁺	1 ¹ Π	ω _e	1776	1676	1594	1781	1681	1595	2000	1892	1822
Error average			97	127	131	94	117	123	78	52	44

表3-2. TDDFT(LC-BOP, LC-BLYP)による励起状態の分子振動計算(cm-1)

Harmonic	LC-BOP			LC-BLYP			Expt
	QFF	Direct	Harmonic	QFF	Direct		
2410	2294	2259	2426	2311	2273	2251	
2500	2383	2345	2513	2396	2358	2400	
1279	1254	1258	1289	1264	1267	1265	
871	851	856	877	857	861	849	
692	673	680	698	679	684	638	
762	750	752	769	756	757	804	
829	815	818	839	826	827	867	
174	171	173	179	176	176	191	
2032	1944	1891	2029	1940	1884	1865	
68	35	29	71	32	27		

1. K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1383 (2004).
2. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
3. H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*

115, 3540 (2003). 4. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).