

Excited state molecular dynamics based on time-dependent density functional theory

(時間依存密度汎関数法に基づいた励起状態ダイナミクス)

千葉 真人

1. 時間依存密度汎関数法計算の効率化

時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、電子励起スペクトルを高速かつ高精度に計算する方法である。TDDFT法をより大規模な系に適用するには、TDDFT 計算のコストを下げる必要がある。本研究では、TDDFT 計算を精度を落とさずに効率化することを目的とした。

TDDFT 方程式は、次のような固有値問題に帰着する。

$$\mathbf{\Omega F} = \omega^2 \mathbf{F} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{\Omega}$ が TDDFT の Response 行列であり、その固有値として励起エネルギー ω が決定される。Appel, Gross らは TDDFT の励起エネルギー ω を次のように展開した。(Appel, E. K. U. Gross, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 043005)

$$\omega_{ai}^2 = \Omega_{ai,ai} + \sum_{bj \neq ai} \frac{\Omega_{ai,bj}^2}{\Omega_{ai,ai} - \Omega_{bj,bj}}. \quad (2)$$

この式は、 ai 遷移(占有軌道 $i \rightarrow$ 仮想軌道 a)を主とする励起エネルギー ω_{ai} にエネルギー寄与する遷移 bj ($bj \neq ai$) は、(1)式の右辺第二項が十分な大きさの値を持つものであるということを示している。しかし、(2)式の右辺第二項をそのまま計算するには Ω_{bjbj} の計算が必要で、これには4項の積分変換が必要となる。本研究では、これを避けるために(2)式第二項を次のように近似し、それに対して閾値 θ を与えた。

$$\left| \frac{\Omega_{ai,bj}^2}{E_{ai} - E_{bj}} \right| > \theta \quad (3)$$

ここで E_{ai} は Kohn-Sham 軌道エネルギー ε を使って次のように表される。

$$E_{ai} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i)^2 \quad (4)$$

(3)の不等式を満たすような bj 遷移のみが ai 遷移を主とする励起の励起エネルギーに貢献することになる。本研究では、(3)式によって決定された ai 遷移にエネルギー寄与する遷移 bj のみで構成された TDDFT 行列について、求めたい遷移 ai に対応する励起状態について Davidson アルゴリズムに基づいた解法を

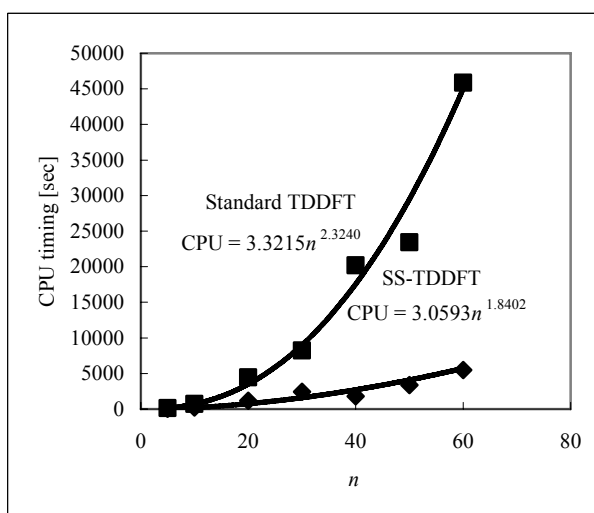


図1 水クラスター(H₂O)_n(6-31G*基底)の計算結果

行った。この方法を、特定の励起状態について効率的に励起エネルギーを計算する方法、状態特定時間依存密度汎関数法 (State-Specific TDDFT; SS-TDDFT) とした。

SS-TDDFT を CO やベンゼン分子などの典型分子について適用した所、SS-TDDFT は精度を落とさずに TDDFT 行列の次元を大幅に削減した。また、SS-TDDFT を水クラスタ (H_2O)_n ($n=5,10,20,30,40,50,60$) について適用したところ、SS-TDDFT は 40 分子以上の水クラスタについて一遷移で解くことが可能なことを示し、全ての遷移を考慮に入れて解く従来の TDDFT (Standard TDDFT) に比べて大幅な計算効率化に成功した (図 1)。また、SS-TDDFT をポリエン $\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_2)_n-\text{H}$ ($n=5,10,20,30$) に適用した結果、計算精度を落とさずに水クラスタと同様に大幅な計算効率化に成功した。

2. 長距離補正 TDDFT (LC-TDDFT) の励起状態構造最適化

近年、TDDFT の励起エネルギー勾配が導出され、TDDFT による励起状態の構造最適化が可能になった。しかし、従来の TDDFT では通常の Valence 励起については極めて良い励起エネルギーを与えるが、電荷移動 (Charge Transfer; CT) 励起状態について大幅に励起エネルギーを過小評価することが知られている。一方、当研究室で開発された長距離補正 TDDFT (Long-range Corrected TDDFT; LC-TDDFT) は、CT 励起に対して正しい励起エネルギーを記述することが明らかになった。本研究では、LC-TDDFT の核座標微分を導出し、LC-TDDFT による励起状態構造最適化計算を実行した。

LC-TDDFT では、電子反発演算子 $1/r_{12}$ は次のように短距離部分と長距離部分に誤差関数を用いて分割される。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (5)$$

ここで μ は分割パラメータであり、 $\mu=0.33$ である。LC-TDDFT では、交換相互作用の短距離部分については従来の密度汎関数を、交換相互作用の長距離部分については Hartree-Fock (HF) 交換を用いて記述する。LC-TDDFT の励起エネルギー ω の勾配 ω^ξ の導出を実行した結果、以下のような形式となった。

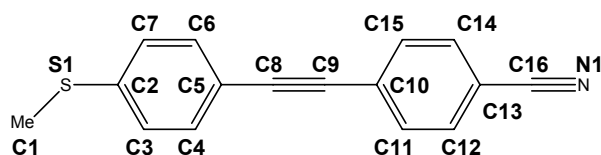
$$\omega^\xi = \sum_{\mu\nu\sigma} h_{\mu\nu}^\xi P_{\mu\nu\sigma} - \sum_{\mu\nu\sigma} S_{\mu\nu}^\xi W_{\mu\nu\sigma} + \sum_{\mu\nu\sigma} V_{\mu\nu\sigma}^{xc(\xi)} P_{\mu\nu\sigma} + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\sigma'} [(\mu\nu | \kappa\lambda)^\xi \Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{\text{Coulomb}} + (\mu\nu | \kappa\lambda)_{LC}^\xi \Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{\text{Exchange}}] + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\sigma'} f_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{xc(\xi)} (X+Y)_{\mu\nu\sigma} (X+Y)_{\kappa\lambda\sigma'} \quad (6)$$

ここで $\mu, \nu, \kappa, \lambda$ は原子軌道 (AO) を、 σ, σ' は電子のスピン表す。V は密度汎関数の一次微分の演算子行列であり、f は密度汎関数の二次微分の演算子行列である。この LC-TDDFT の励起エネルギー勾配を用いて励起状態構造最適化を行った。

その結果、小分子の励起状態に対して、LC-TDDFT は観測値に非常に近い最適化構造を与えた。次に、従来の TDDFT が励起エネルギーの記述に失敗する CT 励起状態について構造最適化計算を行い、計算結果を従来の方法 (BOP 及び B3LYP) と比較した。対象とする系には 4-Cyano-(4'-methylthio) diphenylacetylene 分子を選んだ。計算の結果、両分子について、BOP 及び

表 1 4-Cyano-(4'-methylthio)diphenylacetylene 分子 (6-31G*) の CT 励起状態最適化構造

Geometrical parameters	BOP	B3LYP	LC-BOP
C8-C9	1.27	1.28	1.32
C5-C8-C9	137.4	136.0	130.1
C8-C9-C10	167.6	167.6	154.3



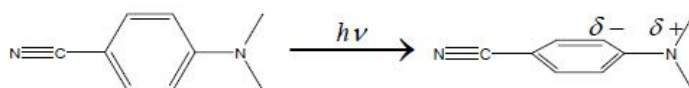
B3LYP が全ての構造パラメータについて互いに非常によく似た数値を与えたのに対して、LC-TDDFT(LC-BOP)はいくつかの構造パラメータについて従来の方法と大きく異なる数値を与えることが分かった(表1)。LC-TDDFTによる構造の信頼性を証明する為に、3つの汎関数によって決定された各最適化構造について高精度 *ab-initio* 計算理論であるCASPT2計算を行った。その結果、LC-BOPによる構造がCASPT2法において最も安定な構造であることが分かった(表2)。このことから励起状態の構造最適化計算にも、LC-TDDFTに含まれる長距離交換が重要であることが明らかになった。

表2 各最適化構造における
4-Cyano-(4'-methylthio)diphenylacetylene 分子
(6-31G*)のCASPT2励起状態エネルギー(in A. U.)

Structure optimized by	CASPT2 Energy
BOP	-1066.33859
B3LYP	-1066.35235
LC-BOP	-1066.37612

3. LC-TDDFTによる4-(N,N-dimethylamino)benzonitrileのねじれ分子内CT励起状態の考察

前章で作成したLC-TDDFTの励起状態構造最適化プログラムを用いて、4-(N,N-dimethylamino)benzonitrile (DMABN)のねじれCT励起についての解析を行った。



DMABNのCT励起は極性溶媒中のみで起こることが実験的に確かめられている。このCT励起の機構として、dimethylamino基がねじれベンゼン環とのcouplingが失われ、benzonitrile基へ電荷が移動するTICTモデルが広く支持されている。また、極性溶媒中のみCT励起されることに注目し、アセトニトリルなどの溶媒効果を取り入れた計算が行われている。その結果、Valence励起にほとんど変化がなかったのに対してCT状態のみが安定化することが確認されている。

LC汎関数であるLC-BOPを用いて、DMABN分子について励起状態構造最適化を行った。計算結果から、気相中では平衡構造付近でCT励起ではなくLocal Emission (LE)が安定で、気相中ではCT励起を起こさないという実験結果を再現した

(図2)。一方、LC汎関数でないBOP及びB3LYPでは、CT励起エネルギーの過小評価により平面構造付近でもCT励起が最も安定であった。また、PCM法により、アセトニトリルの溶媒効果を取り込んだLC-BOP計算も行った。その結果、アセトニトリル溶媒中では溶媒効果がCT励起エネルギーを安定化させ、LE励起エネルギーよりも低くなることを示した。このことから、LC-BOPは極性溶媒中でDMABNがCT励起を起こすという実験結果についても再現した。

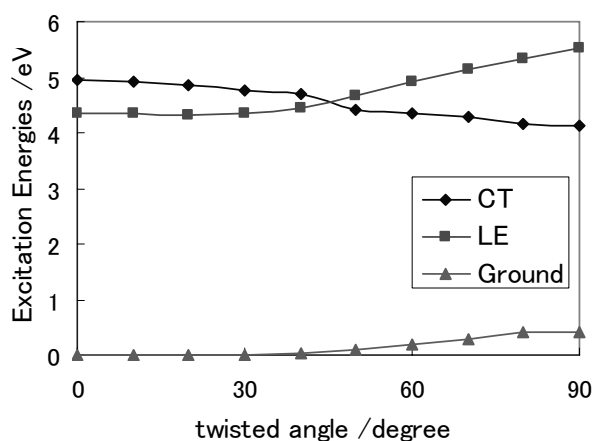


図2 LC-BOPによるDMABNの励起状態構造最適化結果

4. LC-TDDFTを用いた励起状態分子動力学 (MD) 計算シミュレーション

レチナールの光異性化等の重要な光化学反応を理論的に追跡するには、低コストかつ高精度な励起状態分子動力学(Molecular Dynamics; MD)計算理論が必要である。TDDFT法は一電子励起のみの計算次元

からなる低い計算オーダーで、なおかつ電子相関効果を密度汎関数の形で取り込んでいる為、低計算コストで高精度な励起エネルギー計算が可能なが知られている。本研究では、LC-TDDFT 及び従来の TDDFT に基づく高速で高精度である励起状態 MD シミュレーションプログラムを作成し、それを様々な系に適用することを目的とした。

本研究で作成した (LC-) TDDFT-MD プログラムは GAMESS 上で作成された。まず、GAMESS の DFT モジュールを高速計算が可能ないように修正し、新たに Davidson アルゴリズムに基づいた (LC-) TDDFT の励起エネルギー計算コードを組み込み、(LC-) TDDFT 励起エネルギーの核座標微分計算コードを GAMESS 上に実装した。それらを既存の GAMESS の MD 計算モジュールと組み合わせることにより、系のサイズ N に対して $O(N^2-3)$ で高速に計算が可能なが (LC-) TDDFT を用いた MD シミュレーションプログラムを作成した。尚、前で述べた 1~3 章の研究は全てこの TDDFT プログラムによって行われている。

本プログラムを光励起 NH_3 の励起による傘反転反応及び、 H_2CNH の励起による異性化反応に適用としたところ、本プログラムはそれらを高速に再現した。(図 3)

現在の MD プログラムは、非断熱カップリングを考慮しておらず、各状態間の非断熱遷移を記述できない。この非断熱カップリング項の導入については今後の課題である。しかし、本プログラムは TDDFT の高い励起状態計算精度と低い計算オーダー $O(N^2-3)$ を併せ持っており、大型分子への適用も可能である。本プログラムをどのような系へ適用するかは現在検討中である。

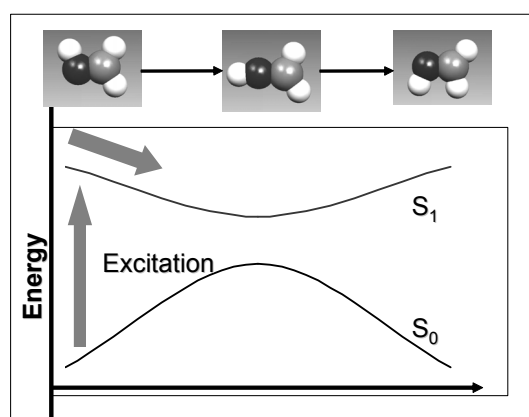


図 3 H_2CNH の光異性化