

# Time-Dependent Density Functional Theory study of molecular excited states

## (時間依存密度汎関数法による分子の励起状態に関する理論的研究)

徳良 誠健

### 1. 序論

近年の分子理論の発展とコンピューターの進歩により、分子軌道法による電子状態計算は半経験的方法から非経験的方法、すなわち *ab initio* 法に移り変わり、計算精度が飛躍的に向上した。Hartree-Fock (HF) 法からの発展として多くの電子相関理論があり、小さい系に限定するのであれば非常に高精度に計算することが可能になっている。しかしながら、高精度な電子相関理論では、取り扱う分子の大きさにつれて急激に計算コストが増加することから、比較的大きな分子においても困難である。大規模な分子系を取り扱う場合、計算コストが低く、なおかつ計算精度の高い密度汎関数法 (DFT) が一般的に用いられている。

DFT は密度汎関数理論である Kohn-Sham 方程式に基づいた電子状態計算の方法である。高精度な電子相関理論よりも計算コストが低いために現在では原子・分子系の電子状態計算において幅広く用いられている。また、密度汎関数法に対して線形応答理論を適用することで、励起状態の計算が可能な時間依存密度汎関数法 (TDDFT) が開発されている。TDDFT は励起状態の電子状態計算の中では最も計算コストの低い方法であるが、Rydberg 励起のエネルギーと振動子強度、電荷移動励起のエネルギー過小評価の問題もある。しかし、最近ではこれらの問題を解決した交換相関汎関数が開発されているために、今まで以上に TDDFT が幅広く用いられることが予想される。

そこで、以前からの TDDFT の問題点であった Rydberg 励起のエネルギーと振動子強度について、数多くの高精度 *ab initio* 法で計算されている分子を対象として、励起状態計算を行った。次に励起状態の分子振動について、非調和性を考慮した分子振動計算を行った。非調和性を考慮した振動については、非調和性分子振動を計算することに対して非常に高い計算コストを必要とすることと、そして励起状態の電子状態を計算するのに対しても高い計算コストを必要とすることを考慮すると、励起状態計算方法の中で最も計算コストの低い TDDFT で計算することが望ましいと考えられる。最後に TDDFT の高速化への試みとして、Dual-level 密度汎関数法の励起状態への拡張することを考え、Dual-level 時間依存密度汎関数法の開発を行った。

## 2. 長距離補正をした交換汎関数を用いた時間依存密度汎関数法による $\pi$ 共役分子計算

時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、高速かつ精度よく励起状態を計算する方法である。TDDFTには、電荷移動励起エネルギー、Rydberg 励起エネルギー、振動子強度の過小評価といった解決すべき問題があった。密度汎関数法(DFT)の交換汎関数に長距離電子間相互作用を取り込んだ交換汎関数(LC 法)を用いることで、過小評価を改善している。

TDDFT を用いて、高精度電子相関理論により多くの計算結果がある  $\pi$  共役系の 5 員環のフラン、ピロール、シクロペンタジエンとポルフィリンについて、Valence 励起と Rydberg 励起エネルギーと振動子強度を計算した。交換相関汎関数として BOP、BLYP、B3LYP と LC 法を用いた BOP と BLYP (LC-BOP、LC-BLYP)を用いた。

ポルフィリン(表 1)について、LC-BOP、LC-BLYP では励起エネルギーが他の汎関数と比較して、SAC-CI 法のエネルギーに近い値が得られた。振動子強度についても LC-BOP、LC-BLYP では他の密度汎関数で過小評価された振動子強度が改善されている。フランの励起エネルギー計算値(表 1)についても、LC 法を用いることで、過小評価していた BOP、BLYP の値は改善する。また一般的に広く用いられている B3LYP よりも平均誤差が低く、DFT においては最も実験値に近い値を算出した。

他の  $\pi$  共役分子系についても Rydberg 励起エネルギーについて、従来の交換汎関数で生じる過小評価を改善した。LC 法を用いた交換汎関数を TDDFT で用いることで高精度電子相関計算に比べて計算精度は劣るものの、計算コストの規模を考えるとより大きい  $\pi$  共役分子系についても計算精度を維持した計算が可能であることを確認した。

表1.ポルフィリンの励起エネルギーと振動子強度の計算結果(eV)

State	TDDFT					high level ab-initio method			Expt
	LC-BOP	LC-BLYP	B3LYP	BOP	BLYP	SAC-CI	MRMP	CASPT2	
Valence excitation energies(eV)									
1 B <sub>3U</sub>	1.95	1.96	2.28	2.16	2.16	1.96	1.63	1.63	1.98-2.02
1 B <sub>2U</sub>	2.27	2.28	2.44	2.30	2.30	2.30	2.55	2.11	2.38-2.42
2 B <sub>3U</sub>	3.59	3.59	3.34	2.99	2.99	3.69	3.10	3.12	3.13-3.33
2 B <sub>2U</sub>	3.71	3.71	3.51	3.03	3.03	3.83	3.25	3.08	
Oscillator strengths									
2 B <sub>3U</sub>	0.90	0.91	0.42	0.11	0.11	1.3	1.61	0.70	1.15
2 B <sub>2U</sub>	1.19	1.19	0.64	0.03	0.03	1.9	1.53	0.91	

表2.フランの垂直励起エネルギー計算結果

State	TDDFT					high level ab-initio method			Expt
	LC-BOP	LC-BLYP	B3LYP	BOP	BLYP	SAC-CI	MRMP	CASPT2	
Valence excitation energies(eV)									
1 <sup>1</sup> B <sub>2</sub> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	6.23	6.20	5.97	5.72	5.70	6.40	5.95	6.04	6.06
1 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>-</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	7.12	7.10	6.74	6.38	6.36	6.79	6.16	6.16	
4 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> <sup>+</sup> ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )	8.36	8.34	8.36	8.15	8.13	8.34	7.69	7.74	7.82
Rydberg excitation energies (eV)									
1 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (1a <sub>2</sub> →3s)	6.15	6.05	5.44	5.09	5.03	5.99	5.84	5.92	5.91
1 <sup>1</sup> B <sub>1</sub> (1a <sub>2</sub> →3pb <sub>2</sub> )	6.68	6.60	5.92	5.56	5.50	6.45	6.40	6.46	6.48
2 <sup>1</sup> B <sub>2</sub> (1a <sub>2</sub> →3pb <sub>1</sub> )	6.93	6.91	6.34	5.99	6.01	6.82	6.50	6.48	6.48
2 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (1a <sub>2</sub> →3pa <sub>1</sub> )	6.89	6.82	6.07	5.69	5.64	6.66	6.53	6.59	6.61
3 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (1a <sub>2</sub> →3da <sub>1</sub> )	7.14	7.07	6.42	5.95	5.97	7.04	6.98	7.00	
2 <sup>1</sup> B <sub>1</sub> (1a <sub>2</sub> →3db <sub>2</sub> )	7.36	7.32	6.44	5.95	5.96	7.14	7.10	7.15	
4 <sup>1</sup> A <sub>2</sub> (1a <sub>2</sub> →3da <sub>1</sub> )	7.41	7.38	6.56	6.04	6.04	7.27	7.18	7.22	
3 <sup>1</sup> B <sub>2</sub> (1a <sub>2</sub> →3db <sub>1</sub> )	7.68	7.72	6.76	6.33	6.36	7.51	7.18	7.13	
2 <sup>1</sup> A <sub>1</sub> (1a <sub>2</sub> →3da <sub>2</sub> )	7.55	7.58	6.59	6.03	6.09	7.36	7.26	7.31	7.28
4 <sup>1</sup> B <sub>1</sub> (2b <sub>1</sub> →3s)	7.65	7.56	6.83	6.32	6.26	7.45	7.31	7.21	7.38
Error average(eV)	0.30	0.25	0.45	0.77	0.79	0.19	0.07	0.04	

### 3. 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

分子振動における非調和性は、励起により弱い結合状態を生じ、柔らかく大きな振動を引き起こすことにより、基底状態よりも励起状態のほうが重要であることが考えられる。しかしながら、電子励起状態における非調和性を考慮した振動計算は、励起状態計算と非調和性を考慮した振動計算の両者の点から大きなコストを必要とする。そのために励起状態の計算の中で最も計算コストの低い TDDFT によって、十分な精度を得られることができるのであれば、非常に有用であると思われる。そこで励起状態の非調和性を取り入れた分子振動の計算を TDDFT により試みた。

対象分子は 2-4 原子分子を取り扱った。密度汎関数は BLYP, B3LYP, LC-BOP と LC-BLYP を用いた。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。

Pure 交換汎関数である BLYP による分子振動計算では調和振動数が低く、cc-VSCF 法による非調和性振動計算では過小評価になったために、調和振動計算よりも非調和性振動計算の方が実験値との平均誤差が大きくなった。しかしながら、Hybrid 交換汎関数では調和振動計算で過大評価された振動数を改善した(表 3)。基底状態と励起状態の非調和性分子振動の影響は、B3LYP と EOM-CCSD(T) のどちらについても励起状態のほうがほとんどの mode で大きくなっている(表 4)。

断熱励起エネルギー、励起状態の構造に大きな違いは見られなかったが、振動計算では密度汎関数に大きな依存を示した。Hybrid 交換汎関数である B3LYP と LC-BOP では非調和項を取り入れたことによって、振動数の過大評価が改善し実験値との平均誤差が減少した。しかしながら、H 原子を含む振動については過大評価した。基底状態と比較して励起状態の非調和性は大きく、多くの系にて励起して結合性軌道の減少、または反結合性軌道が増すことで基本振動における非調和性の影響が強くなることが確認された。B3LYP での振動の平均誤差は  $28\text{cm}^{-1}$  であり、励起状態の非調和性を考慮した分子振動において TDDFT の適用は十分に可能であることが確認された。

表3.励起状態の調和分子振動(Ham)とcc-VSCFによる非調和性分子振動の実験値との誤差( $\text{cm}^{-1}$ )

	BLYP		B3LYP		LC-BOP		EOM-CCSD(T)	
	Ham	cc-VSCF	Ham	cc-VSCF	Ham	cc-VSCF	Ham	cc-VSCF
2原子分子	46	69	30	25	40	36	10	12
3原子分子	43	76	34	23	55	39	41	25
4原子分子			71	35	94	70	91	
平均誤差	44	73	48	28	68	51	54	20

\*2原子分子と3原子分子の水素原子を含む振動を除く

表4.3原子分子の基底状態と第一励起状態における調和分子振動とcc-VSCFによる非調和性分子振動の差( $\text{cm}^{-1}$ )

HCN			SiHF			CF2			CFCl		
mode	B3LYP	EOM-CCSD(T)	mode	B3LYP	EOM-CCSD(T)	mode	B3LYP	EOM-CCSD(T)	mode	B3LYP	EOM-CCSD(T)
基底状態			基底状態			基底状態			基底状態		
CN stretch	27	33	SiH stretch	81	83	Sym stretch	19	19	CF stretch	24	24
Bend	72	65	Bend	19	18	Bend	9	9	Bend	5	5
CH stretch	134	129	SiF stretch	10	10	Anti Sym stretch	25	25	CCl stretch	8	9
第一励起状態			第一励起状態			第一励起状態			第一励起状態		
CN stretch	25	92	SiH stretch	201	242	Sym stretch	30	23	CF stretch	39	37
Bend	25	58	Bend	38	29	Bend	5	8	Bend	5	21
CH stretch	292	432	SiF stretch	15	11	Anti Sym stretch	48	39	CCl stretch	32	24

#### 4. Dual-level 時間依存密度汎関数法の開発

密度汎関数法は HF 法と同じ計算コストでの計算が可能である一方で、電子相関を取り込むことができるために非常に有用な計算方法の 1 つである。現在、Kohn-Sham 法における正確な交換汎関数は示されていないため、近似による局所密度近似 (LDA)、密度勾配近似 (GGA)、そして Hybrid 型と発展を遂げてきた。近年では一般的に HF 交換積分を混成した Hybrid 型の交換相関汎関数が最もよく使われている。

DFT または HF では基底関数の 4 乗の計算コストが本来は必要である。計算コストを減らして大規模な分子計算を実現するための取り組みが近年盛んに行われている。これらの方法での問題点は 2 電子積分である Coulomb 積分と交換積分の計算である。Coulomb 積分の計算についてはさまざまな大規模系に対する近似法が開発されているが、交換積分についてはほとんどない。そのために Hybrid 型の交換相関汎関数を用いた場合、大規模な分子計算が困難になるため、Dual-level 密度汎関数法 (Dual-level DFT) が開発された。

Dual-level DFT は全電子密度が低いレベルの基底関数と密度汎関数により十分に得られるという考えを踏まえて、低いレベルの計算方法によって得られた電子密度を用いて、よりレベルの高い基底関数と汎関数により SCF をせずにエネルギーを計算する方法である。SCF を行わないために計算コストが通常の方法よりも大きく削減できることが可能である。Dual-level DFT は大規模分子系において、非常に有用な方法であることがすでに確認されている。この方法はこれまで基底状態のみに適用されていて、励起状態については確認されていない。今回はこの Dual-level DFT を拡張して、励起状態に対応した Dual-level 時間依存密度汎関数法 (Dual-level TDDFT) の開発を試みた。

表 5 に TDDFT によるエチレン分子の励起エネルギーの結果を示した。高レベルの基底関数として 6-31++G\*\* を用いた。また低レベルの基底関数として 6-31G を用いた。低レベルの基底関数を用いた励起エネルギーの計算結果では、励起エネルギーを過大評価している。また、高レベルの基底関数の場合では、それぞれの密度汎関数で異なった Rydberg 励起エネルギーが得られた。しかしながら、Dual-level TDDFT では通常の高レベルの基底関数と密度汎関数による励起エネルギーが得られた (表 6)。Valence 励起と Rydberg 励起エネルギーのどちらに対しても、Dual-level TDDFT は満足の結果を与えることを確認した。

表5.TDDFTによるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分子の励起エネルギー

		B3LYP/6-31++G**	BLYP/6-31++G**	SVWN/6-31++G**	B3LYP/6-31G	BLYP/6-31G	SVWN/6-31G
		Valence excitation energies (eV)					
<sup>1</sup> B <sub>1u</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	7.45	7.31	7.58	8.45	8.46	8.58
		Rydberg excitation energies (eV)					
<sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	$\pi \rightarrow 3s$	6.63	6.26	6.81	9.33	9.02	9.31
<sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.23	6.82	7.42	9.63	9.38	9.69
<sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.22	6.76	7.42	9.94	9.78	10.47

表6.Dual-level TDDFTによるC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>分子の励起エネルギー

TDDFT			Dual-level TDDFT (上段: high level method, 下段: low level method)				
State	Transition	B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**	B3LYP/6-31++G**
			BLYP/6-31++G**	SVWN/6-31++G**	B3LYP/6-31G	BLYP/6-31G	SVWN/6-31G
		Valence excitation energies (eV)					
<sup>1</sup> B <sub>1u</sub>	$\pi \rightarrow \pi^*$	7.45	7.46	7.40	7.48	7.46	7.40
		Rydberg excitation energies (eV)					
<sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	$\pi \rightarrow 3s$	6.63	6.64	6.54	6.65	6.62	6.54
<sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.23	7.23	7.13	7.23	7.21	7.12
<sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.22	7.23	7.13	7.25	7.22	7.13