

課題名 (タイトル) :

## The development of new long-range DFT functional

利用者氏名 : ○宋 鍾元

所属 : 本所 計算科学研究機構 平尾計算化学研究ユニット

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

既存の密度汎関数法は電荷移動励起エネルギーの大きい過小評価により、化学光合成や光反応への応用研究に使われない問題があり、分子間弱い相互作用を上手く描写が出来ないため、大規模系の応用計算に適用が出来ない状態である。最近、我々が提案した長距離電子間交換項を補正した密度汎関数法 (長距離補正密度汎関数法) は電荷移動励起エネルギーの過小評価を克服したものであり、分子間および分子内の弱い相互作用のエネルギーも上手く描くことが出来る方法であることが認められており、そのため、関連の研究が進まれている状態である。しかし、長距離補正密度汎関数法を含んだあらゆる密度汎関数法の分子間の電荷移動励起エネルギーや大きい系の分子内の電荷移動励起エネルギーへの適用性は未だに確認されていない現状であり、その傾向や原因も知られていないことである。また、大きい分子間や分子内での弱い相互作用の高精度計算のために既存の長距離補正密度汎関数法に組み合わされた分散力汎関数項のより大きい系での適応が望まれている状態である。本研究で、課題発表者は密度汎関数法のより大きい系の電荷移動励起エネルギーや弱い相互作用の適用性の向上のために長距離密度汎関数法を用いた大きい系への適用計算や分散力汎関数項のパラメータの再フィッティングを行った。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

Gaussian09 を用いた密度汎関数法の電荷移動励起エネルギー計算や弱い相互作用計算のための密度汎関数法のパラメータの再フィッティング

## 3. 結果

本課題の研究で、我々は既存の長距離補正密度汎関数法の長い鎖長を持つ polyene の分子内電荷

移動励起エネルギーの計算を行い、より大きい系に高精度で分子内電荷移動励起エネルギーの予測計算が出来ることを確認した。その結果の分析により、今まで知られていなかった分子内電荷移動遷移と分子間電荷移動遷移の違いの原因を明らかにし、長距離密度汎関数法の大きい分子系内の電荷移動エネルギー計算への適用性を高くした。より大きい系の弱い相互作用の計算が高精度で出来る長距離密度汎関数法の開発のために大きい系の弱い相互作用を含んでいる S66 ベンチマークセットに分散力汎関数項のパラメータを再フィッティングし、大きい系に対して精度良く弱い相互作用の計算が出来る密度汎関数法の開発することが出来た。

## 4. まとめ

我々が開発した長距離補正密度汎関数法がより大きい系での分子内や分子間電荷移動励起エネルギーへ高い応用性を持っていることを確認した。また、分散力汎関数項のパラメータを再フィッティングすることで、以前より精度高い弱い相互作用の計算が出来る長距離補正密度汎関数法の開発が出来た。

## 5. 今後の計画・展望

今回試した polyene より適用性が高い polyacene の電荷移動励起エネルギーや色んな分子の間の電荷移動励起エネルギーの計算に長距離補正密度汎関数を適用する。また、我々が開発したより高精度で分子系の計算が出来る LCgau-B97 汎関数に分散力汎関数項を最適化した LCgau-B97+LRD 汎関数を開発する。

平成 25 年度 RICC 利用研究成果リスト

**【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】**

1. “What makes differences between intra- and inter-molecular charge transfer excitations of conjugated long-chained polyene?: EOM-CCSD and LC-BOP study” J.-W. Song and K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.* (Special Issue: Dr. Thom Dunning) 133, 1438 (2014).
2. “Long-range corrected density functionals combined with local response dispersion: A promising method for weak interactions” R. Kar, J.-W. Song, T. Sato, and K. Hirao, *J. Comput. Chem.* 34, 2353 (2013).

**【国際会議などの予稿集、proceeding】**

無

**【国際会議、学会などでの口頭発表】**

無

**【その他】**

無