


平成 17 年 3 月 日

氏名 徳良 誠健 

## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成16年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	とくら せいけん 徳良 誠健	生 年 月 日
所属機関名	東京大学 工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学 大学院工学系研究科 応用化学専攻 工学部 1号館 404 室	
申請時点での 学 年	博士課程 1年	
研 究 題 目	長距離補正した密度汎関数法の適応について	
指導教官の所属・氏名	工学系研究科応用化学専攻平尾研究室 平尾公彦教授	

I 研究の成果 (1000 字程度)

密度汎関数法(DFT)は、HF 法と同程度の計算コストにより電子相関を含めた量子化学計算を可能とする計算方法であり、その他の電子相関と取り入れた計算方法と比較して計算コストが低く、多くの量子化学計算に用いられている。しかし、DFT で用いられる交換相関汎関数は一電子関数であり、また局所ポテンシャル近似であるために、二電子間の長距離相互作用を十分取り込むができず、また漸近領域に対する記述が非常によくないためにそのことが DFT 計算に系統的誤差を与えてきた。本研究室では、交換汎関数に長距離電子間の交換相互作用を取り込む長距離補正(LC)法を開発した。LC 法は交換エネルギーについて、短距離成分と長距離成分に分割して、短距離成分では DFT 交換汎関数を用いて、長距離成分について HF 交換積分を用いている Hybrid 型汎関数法である。LC 法を用いることによって DFT による van der Waals 結合の高精度再現をはじめて実現した。

1. LC 法を用いた遷移金属二量体計算

遷移金属二量体の結合エネルギーを系統的に過大評価することが以前の研究で報告されている。今回は LC 法により、1-3 周期の遷移金属について、結合エネルギー、結合距離、調和振動子を計算した。LC 法に

表1 第1周期遷移金属結合エネルギー

Dimer	Ground State	Exp.	LC-BOP	LC-PBEP	B3LYP	BOP	PBEP	High-Level Ab initio MO
Sc <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	1.04	1.20	1.18	1.27	1.87	2.00	0.59 (MRSDCI)
Ti <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	1.54	1.80	1.73	1.63	2.71	3.04	
V <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	2.75	1.60	1.51	1.22	3.21	3.56	
Cr <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	1.53	-0.83	-0.94	-1.86	1.36	1.72	1.58 (CASPT2)
Mn <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	0.30	0.03	0.03	0.05	0.58	0.36	
Fe <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	1.15	0.88	0.79	0.68	-	-	
Co <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	-	-	-	-	2.13	2.37	3.17 (FE-GI)
Ni <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	1.69	1.45	1.36	1.44	-	-	0.81 (SDCI)
Cu <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	-	-	-	-	2.25	2.50	
Ni <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	2.04	1.63	1.60	1.47	-	-	2.237 (CASPT2)
Cu <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	-	-	-	-	2.42	2.68	1.78 (CASPT2)
Cu <sub>2</sub>	$^1\Sigma_g^+$	2.06	1.92	1.89	1.85	1.96	2.11	1.97 (CASPT2)
MAE			0.47	0.53	0.75	0.42	0.59	0.39
Max			2.36	2.47	3.39	1.17	1.50	0.88

より計算することで、いままでの DFT の系統的過大評価を改善した(表 1)。これまでの過大評価は交換汎関数の長距離相互作用の欠如が原因であることが考えられる。しかし、B3LYP 同様、解離前後でスピン状態の大きく異なる系について大きな誤差が生じることも確認した。組み合わせている Hartree-Fock 交換が同スピン相互作用のみ取り込んでいるためであると考えられる。

2. 時間依存密度汎関数法による  $\pi$  共役分子計算

表2 フランの励起エネルギー計算結果

state	LC-BOP	Excitation energy						Expt
		BOP	B3LYP	MRMP	CASBSCF	SACCI	CASPT2	
1 $^1A_1$	6.15	5.08	5.43	5.64	5.67	5.99	5.92	5.91
1 $^1B_1$	6.27	5.70	5.99	5.95	6.52	6.40	6.04	6.06
1 $^1A_2$	7.15	6.40	6.76	6.16	7.09	6.79	6.16	
1 $^1B_2$	6.67	5.53	5.90	6.40	6.10	6.45	6.46	6.46
2 $^1B_1$	6.94	5.99	6.35	6.50	6.40	6.82	6.48	6.48
2 $^1A_1$	6.89	5.65	6.05	6.53	6.20	6.66	6.59	6.61
3 $^1A_2$	7.16	5.89	6.42	6.98	6.64	7.04	7.00	
2 $^1B_2$	7.36	5.93	6.44	7.10	6.71	7.14	7.15	
4 $^1A_2$	7.42	5.98	6.57	7.18	6.77	7.27	7.22	
3 $^1B_1$	7.68	6.33	6.76	7.18	7.05	7.51	7.13	
2 $^1A_1$	7.55	6.01	6.58	7.26	7.34	7.36	7.31	7.28
3 $^1B_2$	7.64	6.30	6.82	7.31	6.81	7.45	7.21	7.38
4 $^1A_2$	8.41	6.19	6.39	7.89	10.51	8.34	7.74	7.82
		error average						
all	0.311	0.790	0.455	0.073	0.861	0.180	0.044	
Rydberg	0.283	0.931	0.500	0.057	0.290	0.130	0.042	

LC 法を適応させた TDDFT(LC-TDDFT)では、これまでの TDDFT の Rydberg 励起の励起エネルギーと振動子強度の過小評価、電荷移動励起エネルギーの非 1/R 依存性を改善したことがすでに報告されている。今回は LC-TDDFT を用いて、 $\pi$  共役分子について  $\pi\pi^*$  と Rydberg 励起エネルギーと振動強度を計算した。対象とした系は  $\pi$  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モデルとした。MRMP などの多配置多参照計算と比較すると精度は低いが、DFT のそれぞれの汎関数と比較すると誤差平均を 0.4eV 以下に修正し、今までの Pure 汎関数、Hybrid 汎関数に比べて、LC 法は  $\pi$  共役系についても Rydberg 励起エネルギーと振動子強度について十分な改善を示すことが明らかとした(表 2)。

氏 名 徳良 誠健

Ⅱ（１） 学術雑誌等に発表した論文A（掲載を決定されたものを含む。）

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

（著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入）

氏 名 徳良 誠健

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者(全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

徳良誠健、常田貴夫、平尾公彦

長距離補正時間依存密度汎関数法による $\pi$ 共役分子計算

NAREGI 第3回公開シンポジウム(2005年2月 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター)

徳良誠健、守橋健二、菊池修

Diels-Alder 反応系における溶媒効果: 拡張 Born 式を用いた密度汎関数(DFT-G3)法による解析  
分子構造化学総合討論会(2001年9月 札幌サンプラザ)

徳良誠健、守橋健二、菊池修

Diels-Alder 反応系における溶媒効果: 拡張 Born 式を用いた密度汎関数(DFT-G3)法による解析  
計算化学討論会(2001年5月 江東区文化センターホール)

徳良誠健、守橋健二、菊池修

Diels-Alder 反応系における溶媒効果: 拡張 Born 式を用いた密度汎関数(DFT-G3)法による解析  
日本化学会第79回春季年会(2001年3月 甲南大学岡本キャンパス)

森山広思、徳良誠健、渡辺徳子、小林速男

$C_{60}$  アニオンラジカル塩  $M_nC_{60}^-$  (THF),  $M=Rb, Cs$  の液相合成)

日本化学会第78回春季年会(2000年3月 日本大学理工学部習志野キャンパス)