

平成16年 3月17日

氏名 柳澤 将



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15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	やなぎさわ すすむ 柳澤 将	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻平尾研究室	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1	
申請時点での 学 年	博士課程3年	
研究題目	次世代分子理論の開発とプログラムパッケージの開発	
指導教官の所属・氏名	東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 平尾公彦教授	

I 研究の成果 (1000字程度)

時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、分子系の一電子励起エネルギーを実験値と 0.3 eV 程度の誤差で予測可能であり、これまで数百原子程度の様々な分子の励起スペクトルの予測に適用されてきた。TDDFT がこのように急速に適用性を拡大しつつあるのは、従来の一電子励起理論と比較して同程度の計算機資源(計算時間・メモリ)を用いながら、価電子励起エネルギーをはるかに精度よく算出可能であることに主に由来するが、TDDFT によって、励起状態の記述が従来の一電子励起理論と比較してどのように改善するかは、詳細に検討されていない。本研究では、TDDFT 計算において励起状態の記述に実質的に必要な励起配置数を求め、その点を議論することを目的とする。

Appel らは、TDDFT におけるエネルギー行列の対角項同士の比較により、励起状態の記述においてエネルギー寄与の大きい配置を求めるのが可能であると提案した。対角項は、

$$\Omega_q^{diag} = \Omega_q + 2\omega_q \langle q | f_{HXC}(\omega) | q \rangle. \quad (I)$$

と表される。ここで q は、ある占有一仮想軌道対に対応する励起配置の添え字、 Ω_q は添え字 q に対応する占有一仮想軌道エネルギーの差、 $f_{xc}(\omega)$ は TDDFT 計算に用いる交換・相関汎関数の寄与を取り込む項である。対角項によって励起エネルギーを近似できるのは、以下の式が成り立つ場合である。

$$\sum_{q \neq q'} \frac{\Delta \Omega_q^{diag}}{\Omega_q^{diag} - \Omega_{q'}^{diag}} \ll 1 \quad (II)$$

式(II)によって、励起配置 q に対してエネルギー寄与の大きい配置が分かる。本研究では、この手続きによって求めた励起配置のみで小次元の TDDFT 行列を新たに組んで PtiO/CO における CO の励起エネルギーを算出した(表 1, 2)。この結果によると、CO 分子の励起エネルギーは、全励起配置中の限られた配置のみによって精度をほとんど損なうことなく算出可能であることが分かる。このことは、従来の一電子理論と比較して、TDDFT では配置の取

表 1. 励起配置を分割した TDDFT による励起エネルギー値[eV]
“TDDFT”は、分割なしの計算値に対応。カッコ内は、各励起の計算で対角化する行列の次元数。

	SMA	TDDFT
Singlet (CO $\sigma \rightarrow \pi^*$)	10.25 (791)	10.20 (7583)
Triplet	9.78 (791)	9.78 (7583)
Singlet (CO $\pi \rightarrow \pi^*$)	9.43 (48)	9.43 (878)
Triplet	8.90 (48)	8.83 (878)

りこみによる静的電子相関に加えて相関汎関数に由来する動的電子相関を取り込むことで一部の配置のみによって効率よく電子励起の記述が可能であることを示唆している。このことは、現状の TDDFT の計算スキームの効率化の可能性をも示唆している。

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)

1. S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao and Y. Matsuzaki, "Theoretical investigation of adsorption of organic molecules onto Fe surfaces", 査読中
2. S. Yanagisawa, T. Tsuneda and K. Hirao, "Efficiency of time-dependent density functional theory in describing electron excitations", 査読中
3. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, and K. Hirao "A long-range-corrected time-dependent density functional theory", Journal of Chemical Physics に掲載予定。
申請者は、本研究にて用いた time-dependent density functional theory の計算プログラムの開発を行なった。
4. S. Yanagisawa, T. Tsuneda and K. Hirao, "Investigation of the use of density functionals in second- and third-row transition metal dimer calculations", Journal of Computational Chemistry, December 2001, Vol. 22, No. 16, 1995-2009.
5. S. Yanagisawa, T. Nakajima, T. Tsuneda and K. Hirao, "The relativistic effect on energies of light elements: a RESC-BOP study", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 12 March 2001, Vol. 537, Special Issue, 63-70.
6. S. Yanagisawa, T. Tsuneda and K. Hirao, "An investigation of density functionals: The first-row transition metal dimer calculations", Journal of Chemical Physics, 8 January 2000, Vol. 112, No. 2, 545-553.

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)

1. 柳澤 将、常田貴夫、平尾公彦
“状態選択密度汎関数法の開発”、分子構造総合討論会2003、京都、2003年
9月26日
2. 柳澤 将、常田貴夫、平尾公彦、松崎洋市
“密度汎関数法による有機分子の鉄表面への吸着性の研究”、第7回理論化学討論
会、岡崎、2003年5月14日
3. 柳澤 将、常田貴夫、平尾公彦
“密度汎関数法による遷移金属二量体の研究”、第5回理論化学討論会、仙台、
2001年5月17日
4. S. Yanagisawa, T. Tsuneda, K. Hirao
“Investigation of the use of density functionals in transition metal dimer
calculations”, *Frontiers of Theoretical Chemistry*, Yayoi Auditorium, University
of Tokyo, 12-14 March, 2001
5. 柳澤 将、常田貴夫、平尾公彦
“密度汎関数法の第一列遷移金属系への適用”、第3回理論化学討論会、京都大学、
1999年6月16日
6. 柳澤 将、鈴木敏央、川原 実、常田貴夫、平尾公彦
“簡単な相関密度汎関数の分子系への適用”、分子構造総合討論会、愛媛大学、
1998年9月18日