

平成 19 年 2 月 28 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18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	生年月日
	徳良 誠健	
所属機関名	東京大学 工学系研究科 応用化学専攻	
所在地	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	
申請時点での 学年	博士課程 3年	
研究題目	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)	
指導教員の所属・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	

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

本研究室で開発された 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 1 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 2)。Valence 励起と Rydberg 励起エネルギーのどちらに対しても、Dual-level TDDFT は満足の行く結果を与えることを確認、Dual-level によるアプローチは TDDFT に対しても、拡張することが可能であることを示した。

表1. TDDFTによるエチレン分子の励起エネルギー(eV)

State	Transition	LC-BLYP/6-31++G**	BLYP/6-31++G**	SVWN/6-31++G**	LC-BLYP/6-31G	BLYP/6-31G	SVWN/6-31G
Valence excitation energies(eV)							
¹ B _{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	7.59	7.32	7.58	8.50	8.46	8.59
Rydberg excitation energies (eV)							
¹ B _{3u}	$\pi \rightarrow 3s$	7.02	6.25	6.80	9.66	8.98	9.27
¹ B _{1g}	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.68	6.81	7.41	9.97	9.34	9.65
¹ B _{2g}	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.82	6.76	7.41	9.87	10.08	10.43

表2. Dual-level TDDFTによるエチレン分子の励起エネルギー(eV)

State	Transition	Dual-level TDDFT					TDDFT
		LC-BLYP/6-31++G** :BLYP/6-31++G**	LC-BLYP/6-31++G** :SVWN/6-31++G**	LC-BLYP/6-31++G** :LC-BLYP/6-31G	LC-BLYP/6-31++G** :BLYP/6-31G	LC-BLYP/6-31++G** :SVWN/6-31G	LC-BLYP/6-31++G**
Valence excitation energies(eV)							
¹ B _{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	7.60	7.54	7.55	7.54	7.48	7.59
Rydberg excitation energies (eV)							
¹ B _{3u}	$\pi \rightarrow 3s$	7.01	6.91	6.90	6.87	6.78	7.02
¹ B _{1g}	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.67	7.57	7.57	7.54	7.45	7.68
¹ B _{2g}	$\pi \rightarrow 3p\sigma$	7.81	7.70	7.71	7.68	7.58	7.82

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)

Long-range corrected time-dependent density functional study on electronic spectra of five-membered ring compounds and free-base porphyrin.

S.Tokura, T.Tsuneda, and K.Hirao, *J.Theor.Comput.Chem.*, **5**, 925 (2006).

Anharmonic vibrational state calculations in the electronic excited states studied by time-dependent density functional theory.

S.Tokura, K.Yagi, T.Tsuneda, and K.Hirao, *Chem.Phys.Lett*, **436**,30 (2007).

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、八木清、常田貴夫、平尾公彦

Anharmonic Vibrational Frequencies of the Electronic Excited States studied by
TDDFT methods

・ポスター発表

International Congress of Quantum Chemistry XIIth

(2006年5月 京都 Kyoto TERRSA)

○徳良誠健、八木清、常田貴夫、平尾公彦

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

・ポスター発表

分子構造総合討論会

2006(2006年9月 静岡県コンベンションアーツセンター グランシップ)