

【基盤研究(S)】
理工系(化学)



研究課題名 密度汎関数理論の新展開

独立行政法人理化学研究所・計算科学研究機構・機構長 平尾 公彦 (Hirao Kimihiko)

研究分野: 理論化学

キーワード: 電子状態理論、密度汎関数法、長距離補正汎関数

【研究の背景・目的】

本研究の目的は密度汎関数法(DFT)の決定版、長距離補正の密度汎関数理論(LC-DFT)を確立し、世界をリードする理論化学・計算化学の基盤技術を構築することである。

理論化学・計算化学には波動関数法とDFTの2つのアプローチがある。波動関数法は歴史も長く、体系的理論がほぼ完成している。小さな系では極めて精度の高い結果を与える。しかし大規模系では計算時間がかかりすぎる。DFTは現在もっともよく使われている理論であり、計算も簡単で大きな系に適用可能である。しかし計算精度は汎関数に依存している。エネルギーや分子構造は高い精度で算出するが、2次の分子物性の記述には問題がある。DFTではよりよい汎関数の開発が課題である。これまでのDFTの課題を解決したのが私たちが開発した長距離補正汎関数、LC汎関数である。LC汎関数では電子間相互作用 $1/r$ を誤差関数(erf)を使って、単距離部分と長距離部分にわけ、短距離にはDFTの交換汎関数を長距離にはHartree-Fockの交換積分を使う理論である。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - erf(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

これによって電子間の長距離相互作用を取り込むことができる。 μ は短距離部分と長距離部分を分けるパラメータで、 μ が0の極限ではDFT、 μ が無窮大で波動関数法となる。LCでは中間の $\mu=0.5$ の値をとる。LC汎関数はこれまでの汎関数の問題点をすべて解決したのものとして高い評価を得ている。LC-DFTが与えたインパクトは大きく、現在では、多くの理論計算に使われている。本研究ではLC-DFTを理論的にもさらに発展させ、様々な化学の問題に応用し、LC-DFTをDFTの決定版にすることである。

【研究の方法】

最近、LC-DFTがHartree-Fock法と同じようにKoopmans定理を満足することを証明した。Koopmans定理とは、HOMOの軌道エネルギーの符号を変えたものが、イオン化エネルギーになるという定理である。これまでDFTではKoopmans定理は成立しないといわれてきたが、そうではない。LC-DFTの軌道や軌道エネルギー

は明確な物理的意味を持っている。LC-DFTを使うと、分子軌道法でこれまで培われてきた言葉、概念をそのままDFTに当てはめることができる。

本研究ではLC-DFTのさらなる理論発展、効率的なアルゴリズム開発、ソフトウェア開発に加え、理論を様々な化学の問題に応用する。特に、新しい光化学・電気化学反応理論の開発、次世代スパコン「京」での利用に向けたDFTの超高速計算アルゴリズムの開発、実験研究者との連携による重要な光化学・電気化学の反応機構の解明と新機能材料の設計をおこなう。

【期待される成果と意義】

LC-DFTがDFTの決定版となり、世界中の多くの人々に利用されること。また新しい光化学・電気化学反応理論と軌道にもとづく解析法、それらを含むDFTの次世代スパコン「京」での利用に適した超高速計算アルゴリズムを搭載した計算ソフトウェアが公開されること。計算ソフトウェアが、現在において理論解析の難しい数千から数万原子レベルの分子の光化学反応や、電子移動をとともう固体・溶液界面の反応の解析を可能にすること。

【当該研究課題と関連の深い論文・著書】

- ・ Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, "A long-range-corrected time-dependent density functional theory", *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 – 8433 (2004)
- ・ T. Tsuneda, J. Song, S. Suzuki, and K. Hirao, "On Koopmans' theorem in density functional theory", *J. Chem. Phys.*, **133**, 174101(1-9) (2010)

【研究期間と研究経費】

平成23年度 – 27年度
165,500千円

【ホームページ等】

<http://www.aics.riken.jp/>