

【序】時間依存密度汎関数法 (TDDFT) は、その高い計算精度と比較的低い計算コスト $O(N^3)$ (N は基底関数の数) により、電子励起状態の計算手法として広く用いられている。しかし、 $O(N^3)$ の計算コストでは、タンパク質のような巨大な系に対しての適用は不可能であると言える。そこで我々は、北浦らが開発したフラグメント分子軌道法 (FMO[1]) に基づき、対象系のフラグメント分割することにより巨大系への適用が可能な TDDFT、FMO-TDDFT 法[2,3]を開発した。我々は、水和フェノール及びポリアラニン系について、FMO-TDDFT は小さな誤差のみで近似無し TDDFT による励起エネルギーを再現することを確認した [2,3]。また、連続体モデルにより溶媒効果を取り込んだ FMO-TDDFT/PCM 法を開発し、水溶液中のイエローブロテインの最低一重項励起状態を計算している[4]。今回我々は、FMO-TDDFT によるフラグメント分割に基づいた励起状態の分子構造最適化計算を中心に報告する。

【理論】FMO2-TDDFT 法では、対象とする系をフラグメント分割し、各々のフラグメントの電子密度を self-consistent に決定する。そして、励起が起こる中心であるフラグメント M (TDDFT フラグメント) について励起エネルギー ω_M を求め、更に TDDFT フラグメントを含むフラグメント二量体 $MI(I \neq M)$ について基底状態 FMO と同様に二体補正を行うことにより、系全体の励起エネルギー ω を算出する (式(1))。

$$\omega = \omega_M + \sum_{I \neq M} \Delta\omega_{MI} \quad (1)$$

FMO2-DFT 法による基底状態のエネルギー E^{gs} と、FMO2-TDDFT 法による励起エネルギー ω を組み合わせることにより、FMO2-DFT/TDDFT による全励起状態エネルギー E^{es} が次のように得られる。

$$E^{es} = E^{gs} + \omega \quad (2)$$

本研究では、この励起状態エネルギー E^{es} について原子核 i の座標 \mathbf{R}_i についての微分 (式(3)) を計算することにより、励起状態についての分子構造最適化計算を実行した。

$$\frac{\partial E^{es}}{\partial \mathbf{R}_i} = \frac{\partial E^{gs}}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{\partial \omega}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (3)$$

【結果等】まず励起状態エネルギー微分 (式(3)) を数値微分と比較し、エネルギー微分の精度を確認した。続いて、水和ホルムアルデヒド、水和フェノール、ポリペプチド等の励起状態について FMO2-DFT/TDDFT によるフラグメント分割に基づいた励起状態構造最適化計算を実行し、近似無し TDDFT のエネルギー微分によって決定された励起状態構造と比較した。

計算には長距離交換補正型 BOP(LC-BOP[5])汎関数及び 6-31G*基底を用いた。FMO2-TDDFT によるホルムアルデヒド+(H₂O)₃ の S₁ 励起状態最安定構造を図 1 に、FMO2-TDDFT による構造と近似無し TDDFT による構造との比較を表 1 に示す。FMO2-DFT/TDDFT 法による構造は、近似無し TDDFT による構造を高い精度で再現している。

また、構造最適化計算の他に、FMO-TDDFT による励起エネルギーの一点計算法の進展についても報告する。

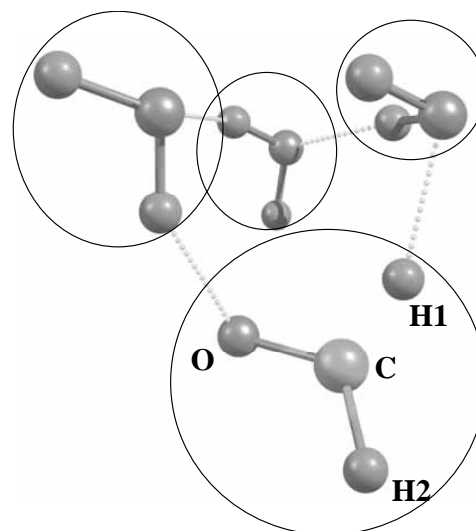


図 1. FMO2-TDDFT によるホルムアルデヒド+(H₂O)₃ の S₁ 励起状態構造 (ホルムアルデヒド、水をそれぞれ一つのフラグメントに分割)

表 1. S₁ 状態における最安定構造の比較 (Å/degree)

	Formaldehyde+(H ₂ O) ₃		Formaldehyde only
	FMO2-TDDFT	TDDFT	TDDFT
C-H1	1.14	1.15	1.10
C-H2	1.10	1.10	1.10
C-O	1.30	1.29	1.32
(H1CH2)	119	117	118
φ(ピラミッド角)	29	28	34

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 701 (1999).
 [2] M. Chiba, D. G. Fedorov, K. Kitaura, *Chem. Phys. Lett.* **444**, 346 (2007).
 [3] M. Chiba, D. G. Fedorov, K. Kitaura, *J. Chem. Phys.* **127**, 104108 (2007).
 [4] M. Chiba, D. G. Fedorov, K. Kitaura, *J. Comput. Chem.* in press.
 [5] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540 (2001).