

## FMO 法に基づいた TDDFT 法による電子励起状態計算

(株) 本田技術研究所・基礎技術研究センター) ○千葉真人, 小井戸哲也

## 【序】

光合成等の難解な光化学プロセスの解明に、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) 等の電子励起状態量子化学計算に対する期待が高まっている。しかし、通常の量子化学計算は系の電子数の 4 乗以上で計算コストが増加する為、計算できる系のサイズが限られている。

大規模系の量子化学計算を効率的に行う為に、フラグメント分子軌道法 (FMO [1]) が提案されている。FMO 法では、全系を小さなフラグメントの集合に分割することで、効率的に量子化学計算を行う事が出来る。FMO 法は基底状態計算だけでなく、電子励起状態の計算へも拡張されている[2,3]。本研究では、FMO 法と TDDFT を組み合わせることにより、フラグメント分割に基づいた電子励起状態計算を行った。

## 【理論と計算の詳細】

フラグメント分割を行うと、異なるフラグメント間の電荷移動等の相互作用が欠損する。それらを補う為に、通常フラグメント二量体補正 (FMO2 [1],[3]) を行う。二量体以上の補正としては、三量体補正法 (FMO3 [4]) がある。本研究では、より高精度化を目指し、三量体補正まで取り入れた TDDFT による電子励起状態計算を試みた [5]。

FMO3 に基づいた TDDFT 計算では、求める励起エネルギー  $\omega$  は以下のように表される。

$$\omega = \omega_M + \sum_{I \neq M} (\omega_{MI} - \omega_M) + \sum_{I > J, I, J \neq M} \{ (\omega_{MIJ} - \omega_M) - (\omega_{MI} - \omega_M) - (\omega_{MJ} - \omega_M) \} \quad (1)$$

ここで、 $I, J$  はフラグメントの index を、特に  $M$  は励起中心となるフラグメントを表す。

フラグメント多量体計算では、以下で定義されるフラグメント間距離  $R_{IJ}$  ( $I \neq J$ ) に対してしきい値を与えて、不要な多量体計算をカットオフする。

$$R_{IJ} = \min_{i \in I, j \in J} \left\{ \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{W_i + W_j} \right\} \quad (2)$$

$i, j$  は、それぞれフラグメント  $I, J$  に含まれる原子を表す。また、 $r_i$  と  $W_i$  は、それぞれ原子の座標とファンデルワールス半径を表す。二量体計算のフラグメント間距離へのしきい値としては 2.0 [3]を用いた。今回、三量体計算についてもフラグメント間距離に対して適当なしきい値を定める必要がある。

本研究では、TDDFT 計算の交換相関汎関数には LC-BLYP を、基底関数には 6-31G\*を用いた。

## 【結果】

まず、三量体計算のカットオフを行う為に、フラグメント三量体中の最大フラグメント間距離に対するしきい値を定める必要がある。このしきい値と三量体補正エネルギーの関係性を水和ホルムアルデヒドの  $S_1$  励起状態について調査した (図 1)。フラグメント間距離に対するしきい値が 1.3 の辺りから、概ね収束していることが分かる。三量体計算の計算コストが非常に大きいので、本研究ではこのしきい値を 1.25 とした。

本手法の水和フェノールの  $S_1$  励起状態への適用結果を表 1 と 2 に示す。三量体補正の導入により、励起エネルギーの計算精度の向上が見られる (表 1)。計算時間は、三量体計算における比較的小さなしきい値 (1.25) の採用により、FMO2 の 5 倍程度の穏やかな増加に留まった (表 2)。また、FMO3 でも、系が十分大きくなれば分割無し全体の計算に対する効率性は非常に大きくなる事が分かる (表 2)。

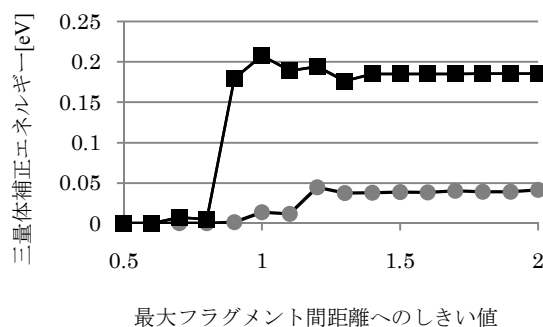


図 1. ホルムアルデヒド+( $H_2O$ ) $_n$  ( $n=25, 64$ )系について、 $S_1$  励起エネルギーへの三量体補正エネルギーの大きさ [eV] と、最大フラグメント間距離へのしきい値の関係。(※■は  $n=25$ 、●は  $n=64$ 。)

表 1. フェノール+( $H_2O$ ) $_n$  ( $n=32, 64, 96$ ) の  $S_1$  励起エネルギー [eV] の計算結果。

System	FMO1	FMO2	FMO3	全体計算
Phenol+( $H_2O$ ) $_{32}$	5.387	5.297	5.321	5.321
Phenol+( $H_2O$ ) $_{64}$	5.416	5.347	5.374	5.379
Phenol+( $H_2O$ ) $_{96}$	5.412	5.311	5.345	5.348

表 2. フェノール+( $H_2O$ ) $_n$  ( $n=32, 64, 96$ ) の  $S_1$  励起エネルギーの計算時間 [sec]。

System	FMO1	FMO2	FMO3	全体計算
Phenol+( $H_2O$ ) $_{32}$	9	92	483	198
Phenol+( $H_2O$ ) $_{64}$	15	166	872	1367
Phenol+( $H_2O$ ) $_{96}$	15	182	873	4778

更に、本手法をフラグメント間の電子移動が比較的大きな系へ適用することにより、局所的に励起中心を指定しなければならない本手法の適用限界についても考察した。その結果についても報告をする。

## 【参考文献】

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **313**, 701 (1999).
- [2] Y. Mochizuki, S. Koikegami, S. Amari, K. Segawa, K. Kitaura, and T. Nakano, Chem. Phys. Lett. **406**, 283 (2005).
- [3] M. Chiba, D. G. Fedorov, and K. Kitaura, J. Chem. Phys. **127**, 104108 (2007).
- [4] D. G. Fedorov and K. Kitaura, J. Chem. Phys. **120**, 6832 (2004).
- [5] M. Chiba and T. Koido, J. Chem. Phys., in press.