

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2011～2015

課題番号：23225001

研究課題名(和文) 密度汎関数理論の新展開

研究課題名(英文) Development of Density Functional Theory

研究代表者

平尾 公彦(Hirao, Kimihiko)

国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究機構・機構長

研究者番号：70093169

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 165,500,000円

研究成果の概要(和文)：既存の密度汎関数法が克服できなかった多くの問題を解決してきた長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)をさらに深化・高度化することにより、LC-DFTの威力を示し、汎用性の高い分子理論として確立することが本課題の目的である。光化学反応理論の決定版として、新しい理論の開発を行いつつ、大規模計算を実現するための新たなアルゴリズムなどの開発を行った。また、本研究課題で深化・高度化したLC-DFTを用いて様々な分子系へと応用し、LC-DFTの特徴を活かした研究を行った。LC-DFTの適用範囲を大幅に拡大し、LC-DFTの威力を証明した。

研究成果の概要(英文)：Long-range corrected density functional theory (LC-DFT) solved many difficult problems of the conventional DFT. Accurate results can be obtained in terms of the reproduction of atomization energies, barrier heights, reaction enthalpies, geometrical properties, excitation energies and corresponding oscillator strengths over a wide range of molecular systems. Moreover, LC successfully provides a good description of linear and nonlinear polarizabilities of long-chain molecules and weak intermolecular interactions such as van der Waals interactions. LC-DFT satisfies the Koopmans' theorem. LC-DFT is useful but demanding. The purpose of this project is to establish LC-DFT as a fundamental theory for molecular systems. We developed new theories including a definitive photochemical theory and devised new algorithms for large-scale molecular systems. The newly developed LC-DFT is successfully applied to various molecular properties. We significantly expanded the applicability of LC-DFT.

研究分野：理論化学

キーワード：密度汎関数法 長距離補正 光反応 励起状態 計算化学

## 1. 研究開始当初の背景

密度汎関数法 (DFT) は、高い精度の計算を高速に行うことができ、並列化効率が高く、Order-N 化 (計算時間を電子の数に比例させること) が比較的容易である。しかし、DFT には、ファンデルワールス結合や電子移動励起など大規模分子の計算で重要となる電子状態を正確に記述できないという問題があった。研究代表者らが開発した長距離補正 (LC) は上記の問題のみならず、超分極率や反応障壁の低い計算精度など既存の DFT が克服できなかった多くの問題を解決してきた。しかし、光反応に適用するにはまだ解決すべき問題がまだ多く残っている上、LC を使った DFT (LC-DFT) の Order-N 化の実現など LC-DFT のさらなる深化・高度化に改善の余地があり、大規模分子系の光反応や材料設計に向けた結晶のような周期系など LC-DFT の適用範囲に課題を残している状況であった。

## 2. 研究の目的

- (1) LC-DFT にもとづく大規模分子系を取り扱うことができる光化学反応理論の開発を行う。また、実験研究者と連携しつつ、開発した光化学反応理論を用いて応用計算を行うことにより、重要な光化学反応の反応機構を解明する。
- (2) LC-DFT の計算精度を高め、計算コストを削減することにより、LC-DFT の適用範囲を広げるべく、LC-DFT のさらなる深化・高度化に取り組む。LC-DFT の高速化アルゴリズムを開発し、LC-DFT を材料設計などに用いることが出来るよう、周期系への適用を実現する。
- (3) LC-DFT の特徴を活かした応用計算を行う。大規模分子系の計算や他の計算手法では得られない精度の高精度計算を実現する。

以上の研究を行うことにより、LC-DFT の威力を示し、汎用性の高い分子理論として確立することを本課題の目的とする。

## 3. 研究の方法

- (1) 光化学反応理論の決定版として、新しい理論の開発を行う。具体的には、LC 時間依存 DFT (TDDFT) にもとづく非断熱相互作用計算法、多配置 DFT、スピン軌道相互作用を取り込んだ開殻 TDDFT、異なるスピン状態を定量的に再現できる相対論的汎関数を開発する。また、他の研究者との共同研究を進める事により、様々な光化学反応の反応機構を解明する。
- (2) LC-DFT の深化・高度化を図り、適用範囲を拡大する。まずは、大規模計算を実現するための新たなアルゴリズムを開発する。LC 法を用いた計算のボトルネックである交換積分を高速に計算するアルゴリズムを開発し、LC 法を使った DFT 計算の Order-N 化を目指す。また、LC-DFT の周期系への適用を可能とするための手法やアルゴリズムの開発を行う。その他にも LC-DFT の計算精度を高めるために、van der Waals 力を精度よく求めるための手法、

電子相関の長距離補正を実現する手法や原子化エネルギー計算を高精度で求めることができる計算手法の開発などを行う。

(3) 本研究課題で深化・高度化した LC-DFT を用いて様々な分子系へと応用し、LC-DFT の特徴を活かした研究を行う。フラーレンや燃料電池のモデル分子系などの大規模分子の計算や LC-DFT を用いた原子化エネルギーや励起エネルギーの高精度計算などを行い、LC-DFT の威力を示す。また、LC-DFT の軌道エネルギーを高精度に計算できる特徴を活かし、新しい反応軌道論を確立する。

## 4. 研究成果

### (1) 光化学反応理論の構築

#### 2 電子励起効果を取り込んだ LC-TDDFT

2 電子励起効果を取り込んだ高精度な大規模系励起エネルギー計算理論を開発した (原著論文 3, 10)。従来最も利用されている TDDFT は 1 電子励起のみ取り込んだ理論であり、2 電子励起効果を取り込むと計算時間がかかりすぎる。2 電子励起効果を簡便に取り込む理論としてスピンフリップ (SF) TDDFT があるが、この理論は励起エネルギーを過小評価しすぎる事が報告されていた。本課題では LC-DFT と SF-TDDFT を組み合わせて問題を解決した。ポリアセチレンの励起状態計算において、高精度だが膨大な計算時間がかかる *ab initio* 多参照理論と同レベルの高精度な励起エネルギーを与えることを確認した。SF-TDDFT には LC が必要であることを示すとともに、2 電子励起効果を取り込んだ高精度励起エネルギー計算を高速に行える TDDFT の開発に成功した。

### 包括的な高精度励起状態計算の実現

電子励起状態には局所的な価電子励起や電子移動励起、Rydberg 励起、そして内殻励起が存在する。LC-TDDFT には内殻励起エネルギーを大きく過小評価する問題があった。本課題ではこの問題を解決するため、上記全ての励起状態を包括的に高精度に取り扱える理論として LC-PR-TDDFT を開発した。この新しい理論は、高精度に再現できる価電子励起や電子移動励起についても LC-TDDFT の励起エネルギーの計算精度をさらに改善することから、本質的に正しい補正がなされていると言える (原著論文 45)。また、LC-TDDFT にスピン禁制遷移を取り扱えるよう拡張するためスピン・軌道相対論を導入したスピン・軌道 LC-TDDFT の開発にも成功した (原著論文 41)。その結果、励起状態のスピン・軌道分裂を高精度に再現することができた。

### (2) LC-DFT の深化・高度化

#### 原子化エネルギー計算の高精度化

LC-DFT の重大な問題の 1 つとして原子化エネルギーの計算精度だけが著しく悪いことが開発当初から知られてきた。本課題では、相関汎関数のパラメータを修正してこの問題

を解決する新しい汎関数である LC-BOP12 および LCgau-BOP12 を開発した。この新しい汎関数により、LC-DFT の原子化エネルギーの計算精度を劇的に改善することに成功した (原著論文 32)。

#### **van der Waals 相互作用計算の最高精度化**

生体分子のような大規模系では弱い van der Waals 相互作用が立体構造を決める。本研究からは LC-DFT に van der Waals 汎関数を組み合わせ、大規模系の構造計算に適用できる高精度理論を開発した。しかし、依然として分子間が近い場合に問題があった。本課題では、この欠点を克服する理論である LC-DFT+LRD 法のパラメータを再検証し、高精度化した。この新しい理論を弱い相互作用からなる様々な分子構造に適用した結果、構造最適化の計算精度をこれまでの同種の理論の最高精度にまで高めることを見出した (原著論文 31)。

#### **LC-DFT の平面波固体結晶系への適用**

LC-DFT は孤立分子の電子状態の高精度計算に成功している。その一方で、固体結晶系への適用は、交換積分の計算コストが高いことやバンドギャップが正確でないという指摘から LC-DFT は使われてこなかった。注意すべきは、実際の実験値は、光学バンドギャップはもちろん基本バンドギャップと分類されるものも実は励起エネルギーであることである。しかし、固体のバンド計算で利用される平面波基底では、基底の多さからくる膨大な行列演算と交換積分の特異値問題のため、TDDFT 計算は難しいとされてきた。本課題では、LC-TDDFT を固体結晶へと適用するため、平面波基底を使った交換積分計算の特異値問題を解決する手法を開発した。その結果、固体の励起エネルギーの高精度計算に成功するとともに、実験のバンドギャップが軌道エネルギーではなく励起エネルギーであることを改めて確認できた (原著論文 2)。

それ以外に、本課題では高速な DFT 計算手法として、固体結晶の高速バンドギャップ計算を実現する理論を開発した。その結果、半導体の高速かつ高精度なバンドギャップ計算にも成功した (原著論文 23、24、25)。

#### **交換積分高速計算アルゴリズムの開発**

LC-DFT は HF 交換積分を導入することで計算精度を飛躍的に高めるが、その一方で、大規模系計算では交換積分計算の時間がかかりすぎるといった問題がある。本課題では、この問題を解決するため、様々な交換積分の高速アルゴリズムの開発に取り組んできた。まず、固体結晶系の高精度計算のための高速計算アルゴリズムとして LC-DFT 固体結晶計算法を開発した。その結果、既存の手法を計算コストと計算精度の両面で上回るパフォーマンスを与えることを確認した。しかし、HF 交換積分のコストは依然高いままであり、交換積分計算のコスト削減が急務であった。この問題

を解決するため、スクリーニングを用いた交換積分計算を削減するアルゴリズム (原著論文 14) とガウス関数 2 つを用いることにより交換積分を大幅に削減するアルゴリズム (原著論文 13) を開発した。これら 2 つのアルゴリズムは、いずれも計算精度を損なわずに交換積分の計算コストを大きく削減することがわかった。

#### **(3) LC-DFT の特長を活かした応用計算 高次フラレンの生成熱の高精度計算**

フラレンおよび炭素原子がより多い高次フラレンは、医療や材料など多方面での応用が期待され、様々な研究が多く行われている一方で、最も基本的な生成熱の正確な値の測定にまだ成功していない。本研究では京コンピュータと分子科学計算ソフトウェア NTChem プログラムの DFT により、C60 と高次フラレンの生成熱を計算した。その結果、世界最高精度の予測に成功した。また、炭素同素体のグラフェンと比較して生成熱に大きな開きがある原因も理論的に提案することに成功した (原著論文 8)。

#### **軌道エネルギーに基づく化学反応理論**

反応分子軌道論を軌道エネルギーについて拡張した反応軌道エネルギー論を構築した (原著論文 11、21)。反応分子軌道論として著名な福井謙一らによるフロンティア軌道論を物理的に基礎づける理論として、コンセプトual DFT が存在する。この理論にもとづくと、反応が進行するのは、電子占有数変化で電子密度が変化する箇所である (フロンティア軌道論) のと同様に、軌道エネルギーが最も変化する反応経路である。このことは、反応に主に寄与する軌道が反応全体において最も軌道エネルギーを変化させる占有・非占有価電子軌道であるとする先の仮説を物理的に裏付ける。ちなみに、その反応寄与軌道は電子をやり取りする最外殻軌道に相当するので、それらの軌道エネルギーが変化しないことが物理的に証明されている。したがって、上記の軌道エネルギーにもとづく反応解析法は、フロンティア軌道論と同等の物理的妥当性を持つ反応軌道エネルギー論であることを立証することに成功した。

#### **拡張系励起状態の長距離交換効果の解明**

LC-TDDFT の最大の特長の一つは、電荷移動励起状態を高精度に記述できる唯一の TDDFT であることである。本課題では、LC-TDDFT にスピンフリップ法を導入した SF-LC-TDDFT により、長いポリエン鎖状分子の励起状態計算やナノグラフェンの励起状態計算に適用した。その結果、ポリエン鎖とグラフェンの両方において励起エネルギーはもちろん構造にすら長距離交換が不可欠と言える役割を果たすことが明らかになった。一方、スピンフリップ法で取り込まれた 2 電子励起による相関効果については、ポリエン鎖では

励起エネルギーに大きくするが、グラフェンの励起エネルギーにはほとんど影響しないことがわかった(原著論文3)。

### 燃料電池プロトン伝導・劣化機構の解明

燃料電池の電解質にはプロトン交換膜が利用される。プロトン交換膜の性能を向上させるため、プロトン伝導機構や劣化機構の理論研究がなされてきたが、計算方法や計算モデルの問題から実験結果に必ずしも整合していなかった。本課題ではこの問題にLC-DFTで取り組み、結果的に実験と整合する新たな機構として、低湿膜でのプロトンのリレー機構(原著論文20)と過酸化水素による直接的なエーテル開裂機構の解明に成功した。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計46件)

1. “Assessment of Range-separated Functionals in the Presence of Implicit Solvent: Computation of Oxidation Energy, Reduction Energy and Orbital Energy”, A. Boruah, M. Borpuzari, Y. Kawashima, K. Hirao, R. Kar, *J. Chem. Phys.*, 146, 164102 (1-10) (2017). DOI: 10.1063/1.4981529 査読あり
2. “Singularity Correction for Long-Range-Corrected Density Functional Theory with Plane-Wave Basis Sets”, Y. Kawashima, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A*, 121, 2035-2045 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpca.7b00162 査読あり
3. “On low-lying excited states of extended nanographenes”, T. Tsuneda, R. K. Singh, A. Nakata, *J. Comput. Chem.*, in press. 査読あり
4. “Quantum Chemical Estimation of Acetone Physisorption on Graphene Using Combined Basis Set and Size Extrapolation Schemes”, Y. Nishimura, T. Tsuneda, T. Sato, M. Katouda, S. Irle, *J. Phys. Chem. C*, 121, 8999-9011 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b13002 査読あり
5. “多成分密度汎関数理論のための電子-核相関汎関数の開発”, T. Udagawa, T. Tsuneda, and M. Tachikawa, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 15, 143-147 (2016). DOI: 10.2477/jccj.2016-0018 査読あり
6. “Blind test of density-functional-based methods on intermolecular interaction energies”, D. E. Taylor, J. G. Ángyán, G. Galli, C. Zhang, F. Gygi, K. Hirao, J.-W. Song, K. Rahul, O. A. von Lilienfeld, R. Podeszwa, I. W. Bulik, T. M. Henderson, G. E. Scuseria, J. Toulouse, R. Peverati, D. G. Truhlar, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, 145, 124105 (1-19) (2016). DOI: 10.1063/1.4961095 査読あり
7. “Performance of the OP correlation functional in relation to its formulation: Influence of the exchange component and the effect of incorporating same-spin correlations”, B. Chan, J.-W. Song, Y. Kawashima, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 37, 1306-1312 (2016). DOI: 10.1002/jcc.24327 査読あり
8. “From C60 to Infinity: Large-Scale Quantum Chemistry Calculations of the Heats of Formation of Higher Fullerenes”, B. Chan, Y. Kawashima, M. Katouda, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Am. Soc. Chem.*, 138, 1420-1429 (2016). DOI: 10.1021/jacs.5b12518 査読あり
9. “Solvent Effects on Excited-state Electron-transfer Reactivity of Pyrene-labeled Deoxyuridine: A Theoretical Study”, S. Maekawa, R. Sato, K. Hirao, Y. Shigeta, *Chem. Phys. Lett.*, 644, 25-30 (2016). DOI: 10.1016/j.cplett.2015.11.037 査読あり
10. “Relationship between orbital energy gaps and excitation energies for long-chain systems”, T. Tsuneda, R. K. Singh, A. Nakata, *J. Comput. Chem.*, 37, 1451-1462 (2016). DOI: 10.1002/jcc.24357 査読あり
11. “Orbital energy-based reaction analysis of  $S_N2$  reactions”, T. Tsuneda, S. Maeda, Y. Harabuchi, R. K. Singh, *Computation ‘50th Anniversary of the Kohn-Sham Theory – Advances in Density Functional Theory’*, 4, 23 (1-13) (2016). DOI: 10.3390/computation4030023 査読あり
12. “Experimental and Theoretical Infrared Spectrum Study on Hydration Nafion Membrane”, R. K. Singh, K. Kunimatsu, K. Miyatake, T. Tsuneda, *Macromolecules*, 49, 6621-6629 (2016). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00099 査読あり
13. “Long-range corrected density functional theory with accelerated Hartree-Fock exchange interaction using a two-gaussian operator [LC- $\omega$ PBE(2Gau)]”, J.-W. Song, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 143, 144112 (1-8) (2015). DOI: 10.1063/1.4932687 査読あり
14. “Efficient method of evaluation for Gaussian Hartree-Fock exchange operator for Gau-PBE functional”, J.-W. Song, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 143, 024102 (1-9) (2015). DOI: 10.1063/1.4923264 査読あり
15. “Long-range Corrected Density Functional Theory with Linearly-Scaled HF exchange” J.-W. Song, K. Hirao, *AIP Conf. Proc.*, 1702, 090062 (1-3) (2015). DOI: 10.1063/1.4938870 査読なし
16. “Theoretical Study on Reaction Mechanisms of Nitrite Reduction by Copper Nitrite Complexes: Towards Understanding and Controlling Possible Mechanisms of Copper Nitrite Reductase”, S. Maekawa, T. Matsui, K. Hirao, Y. Shigeta, *J. Phys. Chem. B*, 119, 5392-5403 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01356 査読あり
17. “Towards the Complete Range Separation of Non-Hybrid Exchange-Correlation Functional”, B. Chan, J.-W. Song, Y. Kawashima, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 36, 871-877 (2015). DOI: 10.1002/jcc.23867 査読あり
18. “Molecules relevant for Organic Photovoltaics: A Range Separated Density Functional Study”, R. Kar, M. P. Borpuzari,

- J.-W. Song, K. Hirao, *Mol. Phys.*, 113, 2930-2938 (2015). DOI: 10.1080/00268976.2015.1059512 査読あり
19. "Assessment of hybrid, meta-hybrid-GGA, and long-range corrected density functionals for the estimation of enthalpies of formation, barrier heights, and ionisation potentials of selected C1-C5 oxygenates", A. M. El-Nahas, J. M. Simmie, A. H. Mangood, K. Hirao, J.-W. Song, M. A. Watson, T. Taketsugu, N. Koga, *Mol. Phys.*, 113, 1630-1635 (2015). DOI: 10.1080/00268976.2014.1002552 査読あり
  20. "Theoretical Investigation of Local Proton Conductance in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells", R. K. Singh, T. Tsuneda, K. Miyatake, M. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.*, 608, 11-16 (2014). DOI: 10.1016/j.cplett.2014.05.076 査読あり
  21. "Reactivity index based on orbital energies", T. Tsuneda, R. K. Singh, *J. Comput. Chem.*, 35, 1093-1100 (2014). DOI: 10.1002/jcc.23599 査読あり
  22. "Electron-nucleus correlation functional for multi-component density functional theory", T. Udagawa, T. Tsuneda, M. Tachikawa, *Phys. Rev. A*, 89, 052519 (1-6) (2014). DOI: 10.1103/PhysRevA.89.052519 査読あり
  23. "What makes differences between intra- and inter-molecular charge transfer excitations of conjugated long-chained polyene?: EOM-CCSD and LC-BOP study", J.-W. Song, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc.*, 133, 1438(1-9) (2014). DOI: 10.1007/s00214-013-1438-5 査読あり
  24. "Theoretical Study of Isotope Enrichment Caused by Nuclear Volume Effect", M. Abe, M. Hada, T. Suzuki, Y. Fujii, K. Hirao, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 13, 92-104 (2014). DOI: 10.2477/jccj.2013-0015 査読あり
  25. "Self-interaction corrections in density functional theory", T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 140, 18A513 (1-13) (2014). DOI: 10.1063/1.4866996 査読あり
  26. "Long-range correction for density functional theory", T. Tsuneda, K. Hirao, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 4, 375-390 (2014). DOI: 10.1002/wcms.1178 査読あり
  27. "相对論的密度汎関数法", T. Tsuneda, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 13, 71-82 (2014). DOI: 10.2477/jccj.2013-0013 査読あり
  28. "Reaction Energetics on Long-range Corrected Density Functional Theory: Diels-Alder Reactions", R. K. Singh, T. Tsuneda, *J. Comput. Chem.*, 34, 379-386 (2013). DOI: 10.1002/jcc.23145 査読あり
  29. "Stochastic Search of Molecular Cluster Interaction Energy Surfaces with Coupled Cluster Quality Prediction. The Phenylacetylene Dimer", M. A. Addicoat, Y. Nishimura, T. Sato, T. Tsuneda, S. Irle, *J. Chem. Theory Chem.*, 9, 3848-3854 (2013). DOI: 10.1021/ct4003515 査読あり
  30. "Density functional theory for comprehensive orbital energy calculations", A. Nakata, T. Tsuneda, *J. Chem. Phys.*, 139, 064102 (1-10) (2013). DOI: 10.1063/1.4817404 査読あり
  31. "Long-range corrected density functionals combined with local response dispersion: A promising method for weak interactions", R. Kar, J.-W. Song, T. Sato, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 34, 2353 (2013). DOI: 10.1002/jcc.23396 査読あり
  32. "Long-range corrected density functional theory with optimized one parameter progressive correlation functional (LC-BOP12 and LCgau-BOP12)", J.-W. Song, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 563, 15 (2013). DOI: 10.1016/j.cplett.2013.01.064 査読あり
  33. "Long-range corrected functionals satisfy Koopmans' theorem: calculation of correlation and relaxation energies", R. Kar, J.-W. Song, K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 34, 958-964 (2013). DOI: 10.1002/jcc.23222 査読あり
  34. "Communication: Singularity-free hybrid functional with a Gaussian attenuating exact-exchange (Gau-PBE) in a plane-wave basis", J.-W. Song, G. Giorgi, K. Yamashita, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 138, 241101 (1-4) (2013). DOI: 10.1063/1.4811775 査読あり
  35. "A theoretical investigation on photocatalytic oxidation on the TiO<sub>2</sub> surface", S. Suzuki, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 136, 024706 (1-6) (2012). DOI: 10.1063/1.3676261 査読あり
  36. "Gaussian attenuation hybrid scheme applied to Ernzerhof-Perdew exchange hole model (Gau-PBEh)", J.-W. Song, K. Yamashita, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 137, 244105 (2012). DOI: 10.1063/1.4772401 査読あり
  37. "The Douglas-Kroll-Hess Approach", T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Rev.*, 112, 385-402 (2012). DOI: 10.1021/cr200040s 査読あり
  38. "The K Computer: User Friendly", K. Hirao, *Science*, 338, 1149 (2012). DOI: 10.1126/science.338.6111.1149-a 査読あり
  39. "A Multiconfigurational Density Functional Theory", T. Tsuneda, *AIP Conf. Proc.*, 1504, 903-906 (2012). DOI: 10.1063/1.4771841 査読なし
  40. "Long-range-corrected UDFT study on second hyperpolarizabilities of open-shell singlet systems", R. Kishi, S. Bonness, K. Yoneda, T. Kubo, K. Kamada, K. Ohta, B. Champagne, E. Botek, T. Tsuneda, M. Nakano, *AIP Conf. Proc.* 1504, 651-654 (2012). DOI: 10.1063/1.4771779 査読なし
  41. "Spin-orbit relativistic long-range corrected time-dependent density functional theory for investigating spin-forbidden transitions in photochemical reactions", A. Nakata, T. Tsuneda, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 135,

- 224106 (1-9) (2011). DOI: 10.1063/1.3665890 査読あり
42. “Communication: A new hybrid exchange correlation functional for band-gap calculations using a short-range Gaussian attenuation (Gaussian-Perdue-Burke-Ernzerhof)”, J.-W. Song, K. Yamashita, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 135, 071103 (1-4) (2011). DOI: 10.1063/1.3628522 査読あり
  43. “An examination of density functional theories on isomerization energy calculations of organic molecules”, J.-W. Song, T. Tsuneda, T. Sato, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc. (Imamura Festschrift)* 130, 851-857 (2011). DOI: 10.1007/s00214-011-0997-6 査読あり
  44. An Examination of Density Functionals on Aldol, Mannich, and  $\alpha$ -Aminoxylation Reaction Enthalpy Calculations”, R. K. Singh, T. Tsuneda, K. Hirao, *Theor. Chem. Acc. (Nagase Festschrift)* 130, 153-160 (2011). DOI: 10.1007/s00214-011-0944-6 査読あり
  45. “A semiempirical long-range corrected exchange correlation functional including a short-range Gaussian attenuation (LCgau-B97)”, J.-W. Song, D. Peng, K. Hirao, *J. Comput. Chem.* 32, 3269 (2011). DOI: 10.1002/jcc.21912 査読あり
  46. “Theoretical investigations on the photoinduced phase transition mechanism of Tetrathiafulvalene- *p*-chloranil”, Y. Nakatsuka, T. Tsuneda, T. Sato, K. Hirao, *J. Chem. Theory Comput.*, 7, 2233-2239 (2011). DOI: 10.1021/ct200072e 査読あり

〔学会発表〕(計 63 件)

1. “Recent Advances in Long-range Corrected (LC)DFT”, K. Hirao, The third International Conference on Computational Science and Engineering, Ho Chi Minh City, Vietnam, Nov. 28-29 (2016).
2. “Reaction analyses based on orbital energies”, T. Tsuneda, The Seventh Asia-Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry APCTCC7, Kaoshiung, Taiwan, Jan. 25-28 (2016).
3. “Reconsideration of chemical reactivity indices”, T. Tsuneda, The 6th Japan-Czech-Slovak International Symposium on Theoretical Chemistry (JCS-2015), Bratislava, Slovakia, Oct. 11-15(2015).
4. “The K Computer and Computational Chemistry”, K. Hirao, 102nd Indian Science Congress – Advances in Computation of Electronic Structures ACES – 2015, Mumbai, India, Jan. 4 (2015).
5. “Orbital energy gaps vs excitation energies for extended systems”, T. Tsuneda, 10th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC 2014), Santiago, Chile, Oct. 5-10 (2014).
6. “Long-range Corrected DFT Functionals”, K. Hirao, CRC International Symposium in

Strasbourg ‘Chemical Theory for Complex Systems’, University of Strasbourg, France, Mar. 7-8 (2013).

7. “The K computer and DFT”, K. Hirao, Theory and Applications of Computational Chemistry TACC2012, Pavia, Italy, Sep. 2-7 (2012).
8. “Recent Advances in LC-DFT”, K. Hirao, The 5th Asia-Pacific Conference on Theoretical/Computational Chemistry, Lotorua, New Zealand, Dec. 9-13 (2011).

〔図書〕(計 7 件)

1. “Time-Dependent Density Functional Theory”, T. Tsuneda, K. Hirao, *Theoretical and Quantum Chemistry at the 21<sup>st</sup> Century Dawn End* (2017). (出版確定)
2. ”17章 理論化学, 計算化学, 情報化学 2. 原子・分子 2.1. 分子構造, 2.2. 熱的性質”, 常田 貴夫, 「化学便覧 基礎編 改訂6版」丸善出版 (2017). (出版確定)
3. “Density Functional Theory in Quantum Chemistry”, T. Tsuneda, 1-300, Springer (2014).
4. “密度汎関数法による錯体化学”, 常田 貴夫, 錯体化学会選書 「金属錯体の量子・計算化学」, 山口・榊・増田編, 三共出版, 95 -115 (2014).
5. “ $\pi$ -Stacking on Density Functional Theory: A review”, T. Tsuneda, T. Taketsugu,  *$\pi$ -Stacked Polymers and Molecules*, Ed. T. Nakano, pp. 245-270, Springer (2013).
6. “密度汎関数法の基礎”, 常田 貴夫, pp. 1-236, 講談社 (2012).
7. “Evaluation of Non-Linear Optical Properties of Large Conjugated Molecular Systems by Long-Range Corrected Density-Functional Theory”, H. Sekino, A. Miyazaki, J.-W. Song, K. Hirao, *Computational Methods for Large Systems: Electronic Structure Approaches for Biotechnology and Nanotechnology*, Ed. J. R. Reimers, pp. 406-414, John Wiley & Sons Inc (2011).

〔その他〕

ホームページ等  
平尾計算科学研究ユニット HP  
<http://www.aics.riken.jp/labs/ccr>  
山梨大学常田研究室HP  
<http://rare-events.org/tsuneda>

6. 研究組織

(1)研究代表者

平尾 公彦 (HIRAO, Kimihiko)  
国立研究開発法人理化学研究所・計算科学  
研究機構・機構長  
研究者番号: 70093169

(2)研究分担者

常田 貴夫 (TSUNEDA, Takao)  
山梨大学・総合研究部・教授  
研究者番号: 20312994