

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410030

研究課題名(和文) 固体表面上分子の電子励起状態を取り扱うための密度汎関数法の開発とその応用

研究課題名(英文) The development of density functional theory which can describe excited electronic state of hybrid system with both molecule and periodic solid state and its applications

研究代表者

宋 鍾元 (SONG, Jong-Won)

国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究機構・客員主管研究員

研究者番号：70612167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では我らが開発してきた長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)が分子系と周期系双方の混じった系の電子状態の計算が出来るようにするために、二つのガウス関数を用いてLC-DFT法と同程度の精度でなお且つ加速化された計算が出来るような密度汎関数法[LC-DFT(2Gau)]の開発した。また、LC-DFT(2Gau)法が格子定数だけでなく、吸着エネルギー、表面エネルギーの計算に優れた計算結果を出すことを確認した。その後、分子系と周期系双方の混じった系の励起電子状態の計算が出来るように、LC-DFT(2Gau)法をCrystal14に実装した。

研究成果の概要(英文)：In this research project, we succeeded in developing new long-range corrected density functional theory (LC-DFT) with a two Gaussian inter-electronic operator [LC-DFT(2Gau)] which can be simultaneously applied to both periodic and molecular systems with the same accuracy as the LC-DFT and much reduced time cost. We also developed Gaussian multipole screening scheme which is tailored to accelerate Hartree-Fock exchange integrations of Gaussian operator. We found that LC-DFT(2Gau) is nearly 20 times faster than LC-DFT. Then, we applied this LC-DFT(2Gau) to the calculations of CO molecule and Cu surface and found that LC-DFT(2Gau) can reproduce the experimental lattice constant and surface energy of Cu and adsorption energy between CO molecule and Cu surface with high accuracy. Finally, we installed our LC-DFT(2Gau) into Crystal14 software and we made it possible to calculate excited state of hybrid system with molecule and solid state simultaneously with LC-DFT(2Gau).

研究分野：密度汎関数の開発や適用

キーワード：LC-DFT(2Gau) 固体表面の電子状態 吸着エネルギー 個体の励起状態

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災以降、環境に優しく、クリーンな代替エネルギーの技術開発がますます盛んになっている。太陽エネルギーの化学エネルギーへ変換し、光触媒による水の完全分解を実現する半導体を用いた太陽電池や固体燃料電池などの代替エネルギー技術は産官学をあげて活発に開発が進められている。新規材料の開発において、理論計算は物性の高精度予測のためのツールとして鍵を握りつつある。特に、密度汎関数法 (DFT) 計算による理論計算は新規材料の物性を効率よく計算できる手法として注目を集めている。申請者らはこれまでに長距離補正密度汎関数法 (LC-DFT) を開発し、DFT を用いた孤立分子系の電子状態の高精度計算に成功している。特に、これまで DFT が苦手として来ていた電子励起状態の正確な記述し、大きな成功を収めている。研究代表者は、LC-DFT 法にガウス関数を補完する LCgau 法を開発し、LC-DFT 法の計算精度や適用性を高めて、LC-DFT 法の普及に大きく貢献している [Song et al. J. Chem. Phys. 127, 154109 (2007)]。

固体表面や結晶などの周期系の電子状態計算についても DFT は効率よく計算できる手法として幅広く用いられている。しかし、孤立分子系とは異なり、周期系の DFT では電子励起状態の計算が困難であったため、基底状態の計算が大半であり、光学ギャップ (孤立分子系では励起エネルギーに相当) をバンドギャップ (孤立分子系では HOMO-LUMO ギャップに相当) で議論してきた。当然ながら、バンドギャップは実際の光学ギャップとは異なるため、実験値を過小評価し、バンドギャップを用いた物性の議論には限度があった。

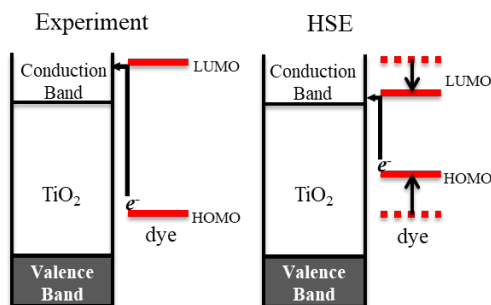


図1. 色素増感太陽電池の構造の例と色素増感太陽電池のバンド予測でのHSE計算の不適性

米国の Scuseria グループは、LC-DFT 法で計算する交換エネルギーを効率よく削減し、計算コストを大幅に軽減した周期系の電子状態に適用できる HSE 法を開発した [Heyd et al., J. Chem. Phys. 118, 8027 (2003)]。HSE 法では周期系のバンドギャップと光学ギャップがほぼ一致し、周期系の電子状態を精度よく記述する手法として、現在、多くの周期系の電子状態計算に用いられている。

しかし、HSE 法には孤立分子系の電子状態を精度よく記述出来ないという大きな欠点がある。最近、HSE 法は固体表面に吸着した

分子の電子状態や吸着分子と表面の吸着エネルギーを正確に記述出来ないことが報告された [Schimka et al., Nature Materials 9, 741 (2010)]。太陽電池などの新材料 (図1) の開発において正確な理論予測をするためには孤立分子系と周期系双方の電子状態を精度よく計算することが必須であり、現時点で孤立系分子と周期系の双方の電子状態を正確に記述できる手法は存在せず、新規手法の開発が求められている。

LC-DFT 法は周期系の基底状態計算においてバンドギャップを実験値 (光学ギャップ) よりも大きく計算することが報告されているため、LC-DFT 法に対してネガティブな印象を持っている固体物理の研究者が多い。しかし、孤立分子系では当然のことであるが、本来、図2の様に光学ギャップとバンドギャップは異なり、その差は軌道間の電子とホールの相互作用である Exciton 効果となる。この Exciton 効果を考慮して初めて定量的な光学ギャップを議論することができる。この Exciton 効果は電子励起状態の計算を行い、基底状態からの励起エネルギーを求めることによって取り込むことが出来るが、孤立分子系の計算においては当然考慮されている。周期系の計算においても同様に電子励起状態計算を行い、基底状態からの励起エネルギーを計算すれば、Exciton 効果を考慮し、光学ギャップを正確に求めることが出来る。つまり、周期系においても、基底状態計算のバンドギャップではなく、電子励起状態計算から得られる正確な励起エネルギーを基に光学ギャップの議論をすべきであり、実験結果との比較を行うべきである。

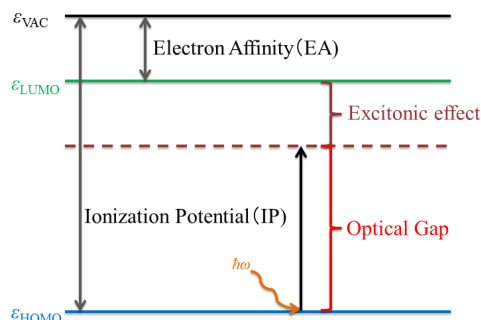


図2. 光学的バンドとHOMO-LUMOギャップとExciton効果

最近、我々は LC-DFT 法による孤立分子系の電子励起状態計算において、孤立分子系の光学ギャップ (励起エネルギー) とバンドギャップ (HOMO-LUMO ギャップ) を正しく見積もることに成功している [Song et al., Theor. Chem. Acc. submitted]。その一方で、HSE 法は光学ギャップとバンドギャップとの間に差は見られず、光学ギャップを正確に記述できないことを見出している。即ち、HSE 法で得られた周期系の電子励起状態の描像は物理的に正しくない可能性が高い。

2. 研究の目的

現在、数多くの密度汎関数法が存在するが、孤立分子系と周期系（固体表面や結晶）双方の電子状態の高精度計算を実現できる手法は存在しない。次世代太陽光電池などの新規材料開発を行う上で、理論的に開発のサポートを行い、新規材料の予測をするためには、孤立分子系と周期系双方の電子状態を高精度に計算できる新しい密度汎関数法の開発が必要不可欠である。我々はこれまでに長距離補正密度汎関数法を開発し、孤立分子系の電子状態の高精度計算を実現してきた。そこで、本研究では、長距離補正密度汎関数法を周期系へと拡張し、新規材料の提案を行うことが可能となるような孤立分子系と周期系双方の電子励起状態を高精度に計算できる新しい密度汎関数法の開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では 1. 孤立分子系と周期系双方の電子励起状態を取り扱うための新しい LC-DFT 法の開発を行う。1-1) 周期系の電子励起状態を扱うための LC-DFT 法に基づく時間依存 DFT 法の開発、

1-2) 周期系の電子励起状態を高速に計算するアルゴリズムの開発、1-3) 周期系表面上の化学反応を取り扱うためのガウス型基底の LC-DFT 法の開発を行い、材料予測として実際に使うことが可能な手法を確立する。そして、2. 周期系、孤立分子系と周期系の混合系への応用として、2-1) 孤立分子の周期系表面への吸着反応への応用、2-2) 周期系半導体の電子励起状態への応用を準備する。

4. 研究成果

本研究課題は孤立分子系と周期系（固体表面や結晶）双方の混じった系の基底電子状態や励起状態の高精度計算を実現できる手法を開発し、その応用計算を行うことを目的にする。そのために我々が開発してきた長距離補正密度汎関数法（LC-DFT）を分子系だけでなく、周期系にも適用できるようにし、分子系と周期系が混じった系へ適用計算をして、その適用性を確認することを目標として研究を進めた。

まず、我々は LC-DFT 法が分子系と周期系双方の混じった系の電子状態の計算が出来るようにするために長距離 Hartree-Fock 交換積分の計算の加速化を励み、二つのガウス関数を用いて長距離補正密度汎関数と同程度の精度で加速化された計算が出来るような密度汎関数法 [LC-DFT(2Gau)] の開発に成功した。その加速化のために特にガウス関数の 2 電子演算子の交換積分の加速化が出来るような Gaussian Multipole Screening 法を開発し、加速化に成功した。それを用いて、LC-DFT(2Gau) 法の加速化を確認し、通常の LC-DFT 法より、周期系の計算で 20 倍近く加速化されることを確認した。

この周期系に適用が可能になった LC-DFT 法を用いて、我々は固体表面に分子が吸着された系の吸着エネルギーの計算を行い、LC-DFT 法の有効性を試した。特に銅の表面の上に CO 分子が吸着されている系へ適用計算を行った。その結果、LC-DFT 法は格子定数だけでな

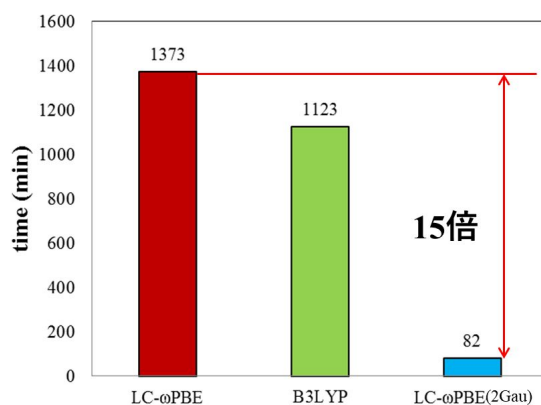


図3. 様々な汎関数により周期境界条件のダイヤモンドの最初のSCFサイクルのためにかかった計算時間

く、吸着エネルギー、表面エネルギーの計算に優れた計算結果を出すことを確認した。

その後、我々は分子系と周期系双方の混じった系の励起電子状態の計算が出来るような LC-DFT を開発するために、Crystal14 ソフト量子科学ソフトが励起電子状態の計算が出来る

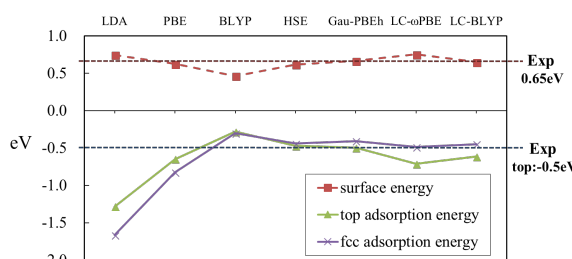


図4. 様々なDFT汎関数によるCu表面に吸着したCOの吸着エネルギー。Cu表面のtopとfcc位置に吸着されたそれぞれの吸着エネルギーとCuの表面エネルギー。[Song et al., in preparation]

ることに着目し、我々の LC-DFT(2Gau)法を Crystal14 に実装に励み、それを成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 18 件)

(1) Chan Bun, Kawashima Yukio, Hirao Kimihiko 'Correlation functional in screened-exchange density functional theory procedures' Journal of Computational Chemistry (2017) 38, 2307 (DOI: 10.1002/jcc.24882) 査読あり

(2) Tanaka Yuichi, Kawashima Yukio, Yoshida Norio, Nakano Haruyuki 'Solvatochromism and preferential solvation of Brooker's merocyanine in

water-methanol mixtures' Journal of Computational Chemistry (2017) 38, 2411 (DIO: DOI: 10.1002/jcc.24902) 査読あり

(3) Kungwan Nawee, Ngaojampa Chanisorn, Ogata Yudai, Kawatsu Tsutomu, Oba Yuki, Kawashima Yukio, Tachikawa Masanori 'Solvent Dependence of Double Proton Transfer in the Formic Acid/Formamidine Complex: Path Integral Molecular Dynamics Investigation' The Journal of Physical Chemistry A (2017) 121, 7324 (DIO: 10.1021/acs.jpca.7b07010) 査読あり

(4) Kim Chae Bin, Jeong Ki Beom, Yang Beom Joo, Song Jong-Won, Ku Bon-Cheol, Lee Seunghyun, Lee Seoung-Ki, Park Chiyong 'Facile Supramolecular Processing of Carbon Nanotubes and Polymers for Electromechanical Sensors' Angewandte Chemie (2017) 129, 16398 (DIO: 10.1002/ange.201708111) 査読あり

(5) Y. Kawashima, K. Hirao 'Singularity Correction for Long-Range-Corrected Density Functional Theory with Plane-Wave Basis Sets Journal of Physical Chemistry A (2017) 121, 2035 (DIO: 10.1021/acs.jpca7b00162) 査読あり

(6) A. Boruah, M. Borpuzari, Y. Kawashima, K. Hirao, R. Kar 'Assessment of Range-separated Functionals in the Presence of Implicit Solvent: Computation of Oxidation Energy, Reduction Energy and Orbital Energy' Journal of Chemical Physics (2017) 146, 164102 (DIO:10.1063/1.4981529) 査読あり

(7) Y. Kawashima, K. Sawada, T. Nakajima, M. Tachikawa 'Nuclear Quantum Effect on the Intermolecular Hydrogen Bond of Acetic Acid-Phosphorous Acid Cluster: an ab initio Path Integral Molecular Dynamics Study' Journal of Computational Chemistry, Japan (2016) 15, 203 (DIO: 10.2477/jccj.2016-0043) 査読あり

(8) DeCarlos E. Taylor, Janos G. Angyan, Giulia Galli, Cui Zhang, Francois Gygi, Kimihiko Hirao, Jong-Won Song, Kar Rahul, O.Anatole von Lilienfeld, Rafal Podeszwa, W. Bulik, Thomas M. Henderson, Gustavo E. Scuseria, Julien Toulouse, Roberto Peverati, Donald G. Truhlar, and Krzysztof Szalewicz 'BLIND TEST OF DENSITY-FUNCTIONAL-BASED METHODS ON INTERMOLECULAR INTERACTION ENERGIES' Journal of Chemical Physics (2016) 145,

124105 (DIO: 10.1063/1.4961095) 査読あり

(9) B. Chan, Y. Kawashima, M. Katouda, T. Nakajima, K. Hirao 'From C60 to Infinity: Large-Scale Quantum Chemistry Calculations of the Heats of Formation of Higher Fullerenes' Journal of the American Chemical Society (2016) 138, 1420 (DIO: 10.1021/jacs.5b12518) 査読あり

(10) Bun Chan, J.-W. Song, Y. Kawashima, and K. Hirao 'Performance of the OP correlation functional in relation to its formulation: Influence of the exchange component and the effect of incorporating same-spin correlations' Journal of Computational Chemistry (2016) 37, 1306 (DIO: 10.1002/jcc.24327) 査読あり

(11) J.-W. Song and K. Hirao 'Long-range Corrected Density Functional Theory with Linearly-Scaled HF exchange' AIP Conference Proceedings (2015) 1702, 90062 (DIO: 10.1063/1.49388700) 査読なし

(12) M. Sumimoto, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto 'Theoretical study on the stability of double-decker type metal phthalocyanines, M(Pc)₂ and M(Pc)₂+ (M = Ti, Sn and Sc): critical assessment on the performance of density functionals' Phys. Chem. Chem. Phys. (2015) 17, 6478 (DIO: 10.1039/c4cp05645k) 査読あり

(13) Y. Ogata, Y. Kawashima, K. Takahashi, M. Tachikawa 'Theoretical vibrational spectra of OH-(H₂O)₂: the effect of quantum distribution and vibrational Coupling' Phys. Chem. Chem. Phys. (2015) 17, 25505 (DIO: 10.1039/C5CP03632A) 査読あり

(14) J.-W. Song and K. Hirao 'Efficient method of evaluation for Gaussian Hartree-Fock exchange operator for Gau-PBE functional' Journal of Chemical Physics (2015) 143, 24102 (DIO: 10.1063/1.4923264) 査読あり

(15) J.-W. Song and K. Hirao 'Long-range corrected density functional theory with accelerated Hartree-Fock exchange integration using a two-Gaussian operator LC-omega PBE(2Gau) Journal of Chemical Physics (2015) 143, 144112 (DIO: 10.1063/1.4932687) 査読あり

(16) R. Kar, M. P. Borpuzari, J.-W. Song, and K. Hirao 'Molecules relevant for Organic Photovoltaics: A Range Separated

Density Functional Study ' Molecular Physics (2015) 査読あり

(17) B. Chan, J.-W. Song, Y. Kawashima, and K. Hirao ' Towards the Complete Range Separation of Non-Hybrid Exchange Correlation Functional ' Journal of Computational Chemistry (2015) 36, 871 (DOI: 10.1002/jcc.23867) 査読あり

(18) A. M. El-Nahas, J. M. Simmie, A. H. Mangood, K. Hirao, J.-W. Song, M. A. Watson, T. Taketsugu, and N. Koga ' 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 ' Molecular Physics (2015) (DOI: 10.1080/00268976.2014.1002552) 査読あり

[学会発表](計 23 件)

(1) 川島雪生 ' NTChem を用いた ab initio 分子動力学シミュレーション ' 第8回 NTChem ワークショップ (招待講演) (2017)

(2) 川島雪生 ' HPC を用いた電子状態計算に基づく分子動力学シミュレーション ' 第1回近畿大学生物理工学部 HPC シンポジウム (招待講演) (2017)

(3) 川島雪生 ' 長距離補正密度汎関数法を用いた結晶系の電子状態計算へ向けて ' 第65回量子物理化学セミナー (招待講演) (2017)

(4) 川島雪生 ' Toward path integral molecular dynamics simulation of biomolecules ' 3rd Japan-Thai workshop on Theoretical and Computational Chemistry (招待講演) (2017)

(5) 川島雪生, 平尾公彦 ' 周期境界条件を課した長距離補正密度汎関数法の計算 ' 第11回分子科学討論会 2017 仙台 (2017)

(6) Ucak V. Umit and Jong-Won Song ' Theory: A New partitioning scheme to model dispersion coefficients. Application: Study of thermochromic properties of PDAs via TD-DFT. ' Daegu-Saga-Soochow University International Joint Symposium (国際学会) (2017)

(7) Dae-Hwan Ahn and Jong-Won Song ' Inside or Outside?: Quantum Chemical Studies on Intermolecular Binding Energy between Carbon Nano-tube and Aromatic Molecules '

Daegu-Saga-Soochow University International Joint Symposium (国際学会) (2017)

(8) Chun-Jae You, Jin-Jae Lee, Tae-Jong Kang and Jong-Won Song ' Investigation of Reaction Paths for the Isomerization Reaction of A Solvaochromic Mercyanine Dye ' Daegu-Saga-Soochow University International Joint Symposium (国際学会) (2017)

(9) Jin-Jae Lee, Seung Hyun Chang and Jong-Won Song ' Density Functional study on metal Ion Selectivity of Thiophene Derivative Compounds ' 120st General Meeting of the Korean Chemical Society (2017)

(10) Dae-Hwan Ahn and Jong-Won Song ' Quantum Chemical Investigations of Intermolecular Binidng Energy between Carbon Nano-tube and Aromatic Molecules ' 120st General Meeting of the Korean Chemical Society (2017)

(11) Jong-Won Song ' Development of DFT functional applicable to large molecular and periodic systems ' 120st General Meeting of the Korean Chemical Society (招待講演) (2017)

(12) Y. Kawashima ' Toward path integral molecular dynamics simulation of biomolecules ' 2nd Japan-Thai workshop on Theoretical and Computational Chemistry 2016 (招待講演) Yokohama City University in Yokohama, Kanagawa, Japan

(13) 川島雪生, 平尾公彦 ' 長距離補正密度汎関数法を用いた結晶系の計算 ' 第10回分子科学討論会 2016 神戸 (2016) 神戸ファッションマート(兵庫県神戸市)

(14) Tae Hwan Kim, Seung Hyun Chang and Jong-Won Song ' Ab initio quantum chemical computational study on metal ion selectivity of thiophene derivative compounds ' Conference of Korean Society for Imaging Science and Technology (2016) Bukyung Univ. in Busan, Korea

(15) 川島雪生 ' NTChem とスパコンを用いた大規模フラレン分子の高精度計算 ' 第5回 NTChem ワークショップ (招待講演) (2016) 秋葉原 UDX (東京都千代田区)

(16) 隅本倫徳、濱本信次、川島雪生、堀憲次、藤本斉 ' MPC2 および MPC2+(M=Ti, Nb) の分子物性に関する理論的研究 ' 第9回分

子科学討論会 (2015) 東京工業大学(東京都大田区)

(17) 川島雪生、平尾公彦 ‘長距離補正密度汎関数法の高速度化アルゴリズムの開発’ 第9回分子科学討論会 (2015) 東京工業大学(東京都大田区)

(18) J.-W. Song and K. Hirao ‘ガウス関数を用いた長距離補正密度汎関数法の加速化’ 第18回理論化学討論会 (2015) 大阪大学 (大阪府豊中市)

(19) J.-W. Song, H. Kawai, K. Yamashita, and K. Hirao ‘Adsorption energy calculations using long-range corrected density functional theory between CO and metal system’ 第9回分子科学討論会 (2015) 東京工業大学(東京都大田区)

(20) J.-W. Song and K. Hirao ‘Long-range Corrected Density Functional Theory with Linearly-Scaled HF exchange’ ICCMSE (2015) Metropolitan Hotel, Athens, GREECE

(21) J.-W. Song ‘Development of DFT functional applicable to large molecular and periodic systems’ CJK-WTCC-II conference (2015) RIKEN AICS, Kobe, Japan

(22) J.-W. Song, M. A. Watson, and K. Hirao ‘Efficient evaluation of short-range Gaussian attenuation Hartree-Fock exchange for periodic systems and large molecules’ Molecular Electronic Structure (2014) Amasya University, Amasya, TURKEY

(23) J.-W. Song and K. Hirao ‘長距離補正密度汎関数法による分子内電荷移動励起と分子間電荷移動励起の違いの解明’ 第17回理論化学討論会 (2014) 名古屋大学、名古屋、日本

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/qcldaeguuni>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宋 鍾元 (SONG, Jong-Won)

国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究機構・客員主管研究員

研究者番号：70612167

(2) 研究分担者

川島 雪生 (KAWASHIMA, Yukio)

国立研究開発法人理化学研究所・計算科学研究機構・研究員

研究者番号：90452739