

## 2E19

### 密度汎関数理論における長距離相互作用再訪

(豊技大, JST-CREST) ○関野 秀男

量子力学はナノ、サブナノサイズを制御可能となった21世紀テクノロジーの基本原則であり、現在のところ最も信頼に耐える物理理論と見なされている。然しその基本方程式である **Schrödinger** 方程式の厳密解析解はいわゆる **few-body** 以外では得られない。物質の物性は究極的には分子や結晶の電子状態で決定されるが、興味ある物質系はもちろん **few-body** 問題で定義され得る電子数からなっていない。Ab-initio 量子化学は一般波動関数を平均場解から演繹して求める、いわゆる **corelated theory** として発展してきたが、その応用範囲は数百電子系にとどまる。密度汎関数理論 (**DFT**) は粒子数が確定しているような **few-body** 問題の手法では扱うのが難しい多体系の理論として発展したが、従来伝統的量子化学が扱っていた領域の問題にも十分な精度で予測可能であることを示し、現在は量子化学の中心的手法として君臨するに至った。多くの問題に応用されるに連れ **DFT** の問題点も明らかになってきた。そのなかでも外電場にたいする応答物性の問題は系のサイズとともに問題が悪化、破綻す

るというナノ・バイオ系への応用にとって致命的なものである。最近、問題の根源が自己相関補正 (SIC) と関連していることが明らかになり、汎関数の改善への努力も行われて来た[ 1,2 ]。我々は HF 理論が SIC free であること、大きな電子系の応答における SIC 問題が長距離部分にあることに着目し、2 電子間相互作用を長、短の 2 成分に分解 2 電子交換作用の長距離成分は HF potential に置き換える手法を用い、大きな系での電気分極の計算に成功している[3,4]。

本発表では何故長距離成分の問題が基底状態エネルギーにはさほど影響を与えないのに応答物性には大きな影響を及ぼすのかについて考察を行う。更に、現実の物性算定状況では外場は時間依存なダイナミックな場である可能性が多いが、従来のままの DFT 法では問題が更に顕在化する[5]がこの事に関する議論も展開する予定である。

[1] V. Sahni, J. Gruenebaum and J. P. Perdew, Phys. Rev. **B26**, 4371 (1982)

[2] S. Kummel and J. P. Perdew, Phys. Rev. **B68**, 035103 (2003); S. Kummel J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **90**, 043004 (2003)

[3] M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, J. Chem. Phys. **122**, 234111 (2005)

[4] H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya and K. Hirao, J. Chem Phys. **126**, 012107 (2007)

[5] H. Sekino, Y. Maeda and M. Kamiya, Mol. Phys. (Bartlett Special Issue) **103**, 2183 (2005).