

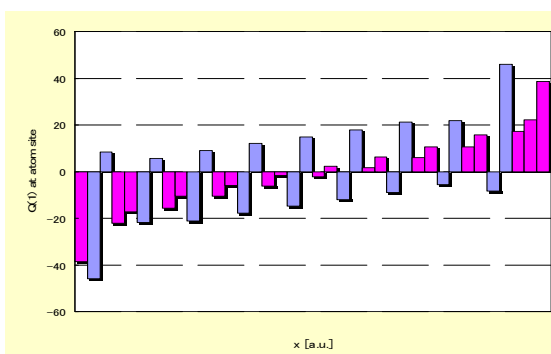
密度応答対波動関数応答

(豊技大) ○関野 秀男・宮崎 晃豪・松本啓紀

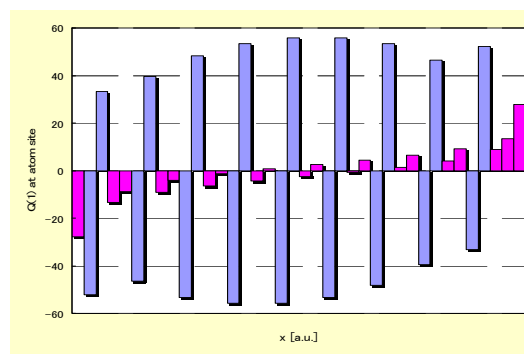
現在密度汎関数理論 (DFT) は効率の面で波動関数ベースのいわゆる ab-initio 法をしのぐため大規模量子化学計算の主流になってきている。然し多くの問題に応用されるに連れ DFT の問題点も明らかになってきた。そのなかでも外電場にたいする応答物性の問題は系のサイズとともに問題が悪化、破綻するというナノ・バイオ系への応用にとって致命的なものである。この問題の根源が自己相関誤差 (SIE) と関連していることが議論されているが、最近多電子における SIE についての議論もさかんになり、その線にそった汎関数の改善への努力がなされている。無論厳密に exact な汎関数であればそうした問題もおこらないわけだが、系依存性の大きい汎関数の導出は ab-initio 法におとらない煩雑性を秘め、巨大系への現実的応用が困難である場合が多い。

本発表では電荷応答のようなメカニズムが何故密度ベースの方法論で破綻をきたしやすいかについての考察を行う。特に波動関数の位相情報を含まない primitive な密度ベースの方法論では virtual state の電荷応答の長距成分が過大評価されことになるが、簡単なハートリーフォック (HF) 理論でも virtual state を含めた全空間内での位相情報が得られる場合は上記のような過大な応答が起こらない。実際に使われている DFT 理論は KS orbital を使いある程度の位相情報を含むが SIE のために正確な情報となっていない。長距離成分の寄与が大きな系である場合、これらの問題が顕在化することが考えられる。

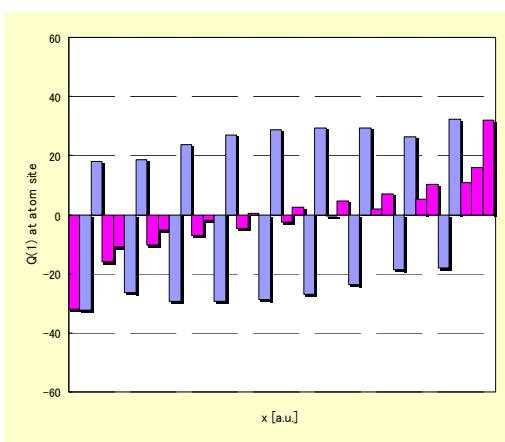
以下に polyacetylene の 1 次電荷応答の分布を示す。赤が水素分子上の応答電荷であり、青が炭素上の応答電荷である。前者は原子上に局在化しており、ゲージの原点から離れるにしたがって 1 次の増大を示すことは共通である。それに対しパイ電子のように非局在化している炭素上の応答電荷の振る舞いは理論によって大きな違いを示す。DFT では局在化応答電荷と同様な分布を示し電荷が総体として端に追いやられることが分かる。HF 理論では電荷応答の位相が考慮され、非局在電荷が中心部に留まることが分かる。LRC による補正はこうした電荷応答に重要な長距離成分の位相情報を保つため、HF と同様な電荷分布を示す。分極率算定における LRC 法の成功[1,2] を裏付けるものである。



DFT



HF



DFT-LRC

参照

- [1] Hideo Sekino, Yasuyuki Maeda, Muneaki Kamiya and Kimihiko Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 012107 1-6 (2007)
- [2] M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, J. Chem. Phys. **122**, 234111 (2005).
- [3] Jong-Won Song, Mark A. Watson, Hideo Sekino, and Kimihiko Hirao J. Chem. Phys. **128**, 1 (2008).