

## 長距離間相互作用補正密度汎関数法による分子の動的超分極率算定

(豊橋技術科学大学) 石丸広騎、浜田信次、関野 秀男

[An evaluation of dynamic hyperpolarizability by Long range corrected Density Functional Theory method]

(Toyohashi University of Technology) Hiroki Ishimaru, Shinji Hmada, Hideo Sekino

### 【研究背景・目的】

物質の光学物性を調べることは重要であり、光学物性を知ることは工業的利用を目的とした光機能材料の開発に大いに役立つ。物質の光物性を調べるためには分子の分極率および超分極率を解析することが必要であるが、特に物質の高次の応答である超分極率の定量測定は困難であり、計算量子化学の貢献が期待される。

Ref 1 では小さな分子において実測値と近い値が得られており、定量算定には電子相関の考慮が重要であることが明らかだが、それらを考慮した方法として、Coupled-cluster singles and doubles (CCSD) 法や Density Functional Theory (DFT) 法が挙げられる。CCSD 法は厳密な手法であり小さな分子での実測を再現できる。しかし、CCSD 法では計算コストが非常に高く、分子のサイズが大きくなる場合には膨大な時間がかかってしまう。そこで、本研究では HF 近似と同程度のコストで電子相関を考慮している、DFT 法を採用した。しかし、DFT 法での大きな分子の分極率や超分極率の算定には問題があることが知られているため、我々は長距離間相互作用補正法を使ってその問題に対応した。また、超分極率の実測はレーザー入力による定周波数条件下で行われるため、超分極率の周波数依存性を算定する。

### 【分極率および超分極率】

原子や分子の電子雲が外部電場によって歪められ、歪められた電荷分布と元の状態との偏差を分極率という。

静電場  $\varepsilon_0$  から外部電場  $\varepsilon^{\pm i\omega t}$  の影響を受けると分子分極は、

$$\mu(\omega t) = \mu_0 + \alpha e^{\pm i\omega t} + \frac{1}{2!} \beta \varepsilon_0 e^{\pm i\omega t} + \frac{1}{3!} \gamma \varepsilon_0^2 e^{\pm i\omega t} + \dots$$

と展開される。ここで、 $\mu$  を双極子モーメント、 $\mu_0$  を永久双極子、 $\alpha$  を分極率、 $\beta$  および  $\gamma$  を第 1 および第 2 超分極率といい、電子の非線形応答に対応し強いコヒーレントな外場でのみ実現する。本研究では、動的電場に対する波動関数の線形応答を求め、それにより、分極率を解析的に算出した。また、超分極率は Finite-Field (FF) 法により更に静電場をかけ、分極率の数値微分により求めた。

### 【密度汎関数法】

密度汎関数法とは密度汎関数理論に基づく電子状態計算法のことであり、DFT 法は全電子エネルギーを電子密度の汎関数として記述する。HF 法の交換積分項を密度汎関数理論に基づいて電子密度の汎関数に置き換えることで得られる Kohn-Sham 方程式による解法である KS-DFT 法が、現在の DFT 法の主流となっている。サイズの大きい分子の応答を求めるような場合、局所密度近似 (LDA) による汎関数を用いた KS-DFT 法の挙動が、破綻をきたす問題が多々報告されている。そのため最新の理論手法では、交換ポテンシャルを距離に応じた割合で取り込み、汎用の交換相関汎関数に補正を行う長距離間相互作用補正<sup>[2]</sup>を DFT 法に適用した手法が目ざされている。

### 【長距離間相互作用補正】

DFT 法における交換汎関数の長距離での振る舞いを改善するため、長距離間相互作用補正 (Long-Range Correction: LC) 法が提案された。以下に式を示す。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

この補正では、2電子間距離を短距離成分と長距離成分に分割する。  $r_{12}$  は2電子間の距離、  $\mu$  は補正の割合を決める係数である。これにより交換相互作用を算定するのだが第1項はDFT法により計算され、第2項はHF法により計算する。この補正により、短距離成分はDFT法により計算され、2電子間の距離が大きくなるほど、HF法により計算される割合が大きくなることで、長距離の相互作用が改善される。

### 【検証方法・結果】

分子分極率計算では Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF) 法や Local Density Approximation (LDA), LC を汎関数 BLYP に適応した LC-BLYP 法を用いた Coupled Perturbed Kohn-Sham (CPKF) 法により、動的な分極率を算定した。第2超分極率の算定には前述のFF法を用いた。以下に1, 3, 5-ヘキサトリエン ( $C_6H_8$ ) の結果を示す。基底関数は cc-pVDZ を用いて、計算プログラムパッケージは、NWChem を使用した。

$C_6H_8$  や  $C_{20}H_{22}$  の動的な分極率および超分極率をそれぞれ図1, 図2に示す。

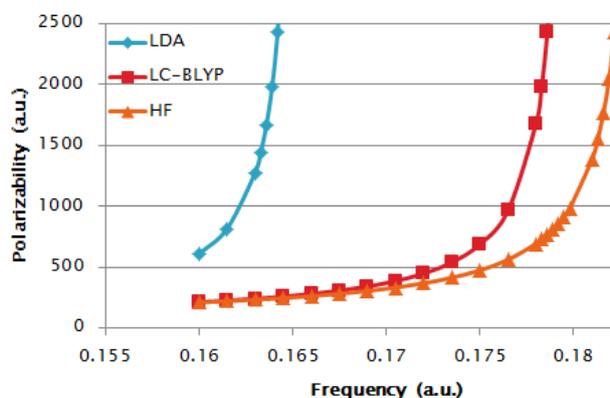


図1.  $C_6H_8$  の動的な分極率

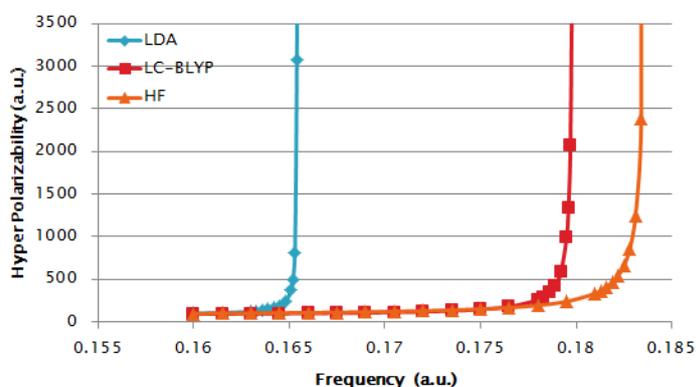


図2.  $C_6H_8$  の動的な第2超分極率

### 【考察】

図1の分極率について、汎関数としてLDAを使用したDFTとHF近似を比較すると、周波数の低いところで分極率が発散していることがわかる。一方でLC法を適応したLC-BLYPはLDAよりもHF近似に近づいており、過大評価が抑制されていることがわかる。図2の第2超分極率についても同様であり、LDAによる過大評価をLC-BLYPは抑制していることがわかる。また、第2超分極率ではDFTの破綻がより激しく現れることも観測される。より長い分子についての超分極率算定の数値結果は発表時に報告する。

### 【まとめ】

以上の考察より、LC法を適応したことでDFT法における交換汎関数の長距離における相互作用の不適切な振る舞いが改善されたことが分かった。また、第2超分極率の周波数依存性をはじめて算定した。

今後はCCSDやその他の汎関数でも計算し、LC-BLYPの有用性を考慮したうえで分子のサイズが大きい場合の分極率および超分極率について解析していきたい。

### 【参考文献】

- [1] Hideo Sekino and Rodney J. Bartlett, J. Chem. Phys. 94 (1991) 3665, Hyperpolarizabilities of molecules with frequency dependence and electron correlation
- [2] 松本啓紀, 関野秀男, 量子科学的手法を用いた高分子光学物性量算定に関する研究 (豊橋技術科学大学修士論文 (2007))