

【序】密度汎関数法(DFT)は粒子の多体相関効果を有効に組み込める方法論として、原子、分子、液体、固体など幅広い分野で使われている。量子化学の分野でも電子相関を有効に取り込める方法として、理論、応用の両面から注目を浴びて久しい。特にコーンシャム(KS)DFT法はハートリーフォック(HF)法との形式上の近似からほとんどの量子化学プログラムパッケージに実装されるようになった。更に分子の最適化構造、振動解析、反応エネルギーの予測といった分野への応用により、HFを超えより厳密な電子相関を含む ab-initio 法や実測を良く再現することが報告され量子計算化学のスタンダードとなりつつある。然し一方 DFT が破綻をきたすような例の報告もなされている。電荷移動をはじめとする局所粒子数の変化を伴う現象やファンデルワールス相互作用といったものである。DFT は形式上 exact な理論であることが保証されているが、現実の汎関数はなんらかの近似により構築されており、いくつかの重要な物理的要請が満たされていない事がその原因である。本研究では外電場への系の応答として定義される電気分極率算定において DFT 理論が遭遇する困難を中心に DFT における長距離相互作用の問題を論ずる。局在汎関数 (GGA も含め) を用いた KS-DFT 法で大分子の電気分極率が過大評価されることが知られている。ポリエチレンなどの長分子で厳密な電子相関 ab-initio 法は HF 法よりも小さい分極率を予測しているにもかかわらず、従来の局所汎関数による KS-DFT 計算は HF 法の値より大きな値を見積もり、ポリエチレン鎖長が伸びるとともにその過大評価は激しくなる。

【密度応答】

分極率は系における密度の外場 E に対する応答の空間的メジャーとして表現でき、

$$P(E) = -Tr\langle r \cdot r(E) \rangle$$

その外場依存性の次数によって分類される。

$$P(E) = \mathbf{m} + \mathbf{a} \cdot E + \frac{1}{2} \mathbf{b} \cdot E^2 + \frac{1}{6} \mathbf{g} \cdot E^3 + \dots$$

一般に $r(E)$ は運動の方程式を満たすものとして求められる。

$$[H, r(E)] = i \frac{\partial}{\partial t} r(E)$$

ここで H は系のハミルトニアンで対応する波動関数を与える。KS 形式で分極率を算定するときは無摂動での KS manifold を求め外場摂動によりこの manifold の応答を計算するという手順をとるのが一般的である。従って $r(E)$ は無摂動時の KS spectrum で定性的には決定され、外場によって誘引された準粒子間の相互作用によって補正され定量的に決定されるといって

も良い。それでは無摂動時の KS spectrum を決定する要因はなんだろうか？KS 方程式は exact な擬 1 電子問題と考えられるが、virtual manifold の物理的意味は不明である。然しその manifold を与える数学的構造は HF 理論と近似している。HF 理論との大きな違いはその exchange 効果の取り扱いである。HF 理論では離れた閉核系にある対の電子からの coulomb potential の寄与の半分は exchange potential によってキャンセルされる。遠くに離れた電荷分布を代表する波動関数の重なりはほとんどゼロであり、従来の局所汎関数ではその寄与がなくなってしまうが、HF 理論では coulomb 項の半分として常に存在する。これが Self-Interaction-Correction (SIC) を満たさない DFT の欠陥である。KS 形式で密度を算定する以上何らかの形で非局在 potential を導入しない限りこの問題は解決できない。

こうした問題の解決のため Exact exchange functional, polarization dependent DFT など現在種々の試みがなされている。Hybrid 法は相互作用を単純に分割することにより、HF 法の長所を導入したが、我々は相互作用を距離依存分割することにより長距離成分のみ HF exchange potential に置き換える手法を応用し、冒頭に分極率算定時の問題点を解決した (3P106, 1P130)。またこの非局在化補正の影響は前述の準粒子間の相互作用を通して分極率の波長依存性にも影響をおよぼす。外電場によって摂動された電荷密度 $\mathbf{r}^S(\mathbf{w}_S)$ 、 $\mathbf{r}^A(\mathbf{w}_A)$ は準粒子 $\bar{\mathbf{r}}$ とプロパゲーターを使って (スペクトラム表示) 表すことができる。

$$\begin{bmatrix} \mathbf{r}_S(\mathbf{w}_S) \\ \mathbf{r}_A(\mathbf{w}_S) \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \sum_I \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{r}}_I^S \\ \bar{\mathbf{r}}_I^A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{r}}_I^S & \bar{\mathbf{r}}_I^A \\ \mathbf{w}_S - \mathbf{w}_I & \mathbf{w}_S + \mathbf{w}_I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{m}_S \\ \mathbf{m}_A \end{bmatrix}$$

\mathbf{m}^S 、 \mathbf{m}^A 、 $\bar{\mathbf{r}}_I^S$ 及び $\bar{\mathbf{r}}_I^A$ はモーメントと準粒子の symmetric 及び anti-symmetric modes であり、運動方程式

$$[H, \bar{\mathbf{r}}_I] = \bar{\mathbf{r}}_I \mathbf{w}_I$$

をみたさなければならない。ここでハミルトニアン H は

$$H = H^0 + V$$

無摂動のエネルギー・スペクトラムを与える第一項目と準粒子間相互作用を担う 2 体相互作用である第二項目に分解される。外電場の振動数が準粒子スペクトラムの極に近づけば相互作用の部分の相対的重要性が増してくる。局所汎関数による exchange potential 算定では時間空間の異なる点での交換相互作用が許されず周波数 dispersion の極付近ではその相互作用算定の誤りから来る効果は大きい。