

1P130 大規模分子の物性値計算に向けた長距離補正時間依存密度汎関数法の開発

(東大院工¹・豊橋技科大²) 神谷宗明¹, 前田康行², 関野秀男², 常田貴夫¹, 平尾公彦¹

【序】非線形応答による物性である分極率、超分極率を高精度に計算するためには電子相関と取り込む必要があり、従来の高精度分子軌道法では計算できる系が限られてしまう。

時間依存密度汎関数法(Time dependent DFT: TDDFT)は、時間依存 Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、電子相関を取り込むことが可能なため期待されている。しかしながら DFT では分極率、超分極率計算は“short-sightedness”という問題のため、共役π電子系のような系ではこれまで提案されてきた交換ポテンシャルが、

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_{xc\sigma}(r) \rightarrow -\frac{1}{r} + v_{\infty}, \quad v_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

という漸近的な振る舞いを示すように作られた汎関数では結果が改善されないことが知られており、根本的な解決法は見つかっていない。本研究では長距離交換補正(Long-range Corrected: LC)法を適用することによりこれらの欠点、特に超分極率を改善することを試みる。

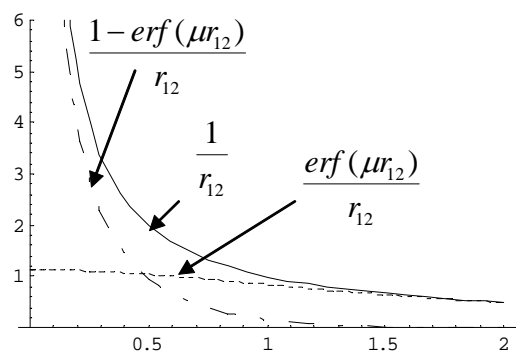
【理論】現在密度汎関数法の交換汎関数として一般的に用いられている、勾配型交換汎関数は

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d\mathbf{R}$$

の形で一般に書くことができる。

長距離交換補正法は、Coulomb 相互作用は、誤差関数を用いて

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



短距離成分と長距離成分に分割する(Fig.1)。ここでμは Hartree-Fock 交換積分による補正の度合いを決めるパラメータである。ここで短距離成分には、通常 DFT 計算で用いられる一般化勾配近似交換汎関数を用い、

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} \left\{ 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \text{erf} \left(\frac{1}{2a_{\sigma}} \right) + 2a_{\sigma} (b_{\sigma} - c_{\sigma}) \right] \right\} d\mathbf{R}$$

$$a_{\sigma} = \frac{\mu K_{\sigma}^{1/2}}{6\sqrt{\pi} \rho_{\sigma}^{1/3}}, \quad b_{\sigma} = \exp \left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2} \right) - 1, \quad c_{\sigma} = 2a_{\sigma}^2 b_{\sigma} + \frac{1}{2}$$

長距離部分には HF 交換積分

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i \sum_j \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

を用いることにより長距離交換相互作用を補正する方法である。この方法はこれまでに、π共役ポリエンの静的分極率、希ガスの van der Waals 結合、Rydberg 励起状態、電荷移動励起に適用され、各々の結果を改善することがわかっている。

分極率は n-次の密度行列から

$$\alpha = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}], \beta = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}], \gamma = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}], \dots$$

として、分極率、超分極率を計算することができるが、更に 2n+1 ルールより $D^{(2n+1)}$ は分解され n 次の波動関数のみの情報 $C^{(n)}$ から算出される。 $C^{(n)}$ は n 次の 1 電子方程式

$$F^{(n)}C^{(0)} + F^{(n-1)}C^{(1)} + \dots + F^{(0)}C^{(n)} = SC^{(n)}\varepsilon^{(0)} + SC^{(n-1)}\varepsilon^{(1)} + \dots + SC^{(0)}\varepsilon^{(n)} - i\frac{\partial}{\partial t}C^{(n)}$$

を解く事によって求められ[1]、Hartree Fock 近似での解法はすでに UTChem [2]に実装されていたが今回は LC 汎関数を用いた Time Dependent Hartree Fock (TDHF)について同様なアルゴリズムで実装した。上式は n 次の係数について線形方程式となっており、n-1 次以下の解は得られている。従って形式的には Time Dependent Hartree Fock (TDHF)と同様に求められる。

TDDFT では n (n>1)次の Fock 行列は

$$\mathbf{F}_s^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \mathbf{D}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) \cdot (2\mathbf{J}) + \nu_{xc}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

である。ここで $\nu_{xc}^{ab\dots n}$ は n 次の交換相関ポテンシャルである。第二項には汎関数を含んでおりその部分が TDHF と異なるのみである。

更に LC 法においては高次の Kohn-Sham 行列は

$$\mathbf{F}_s^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \mathbf{D}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) \cdot (2\mathbf{J} - \mathbf{K}^{lr}) + \nu_{xc}^{ab\dots n,sl}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

$$K_{ijkl}^{lr} = \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2)\phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

となり、HF exchange と functional 部分を同時に含んでいる。これらのプログラムを UTChem[2] に実装し静的、動的分極率の計算を行った。

[1] H. Sekino and R.J.Bartlett, J. Chem. Phys. 85, 976 (1986)

[2] T. Yanai, M. Kamiya, Y. Kawashima, T. Nakajima, H. Nakano, Y. Nakao, H. Sekino, T. Tsuneda, S.Yanagisawa, K. Hirao, UTChem2004, Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Tokyo, Japan