

## 3P106 DFT 法における交換汎関数の長距離補正による分極率の計算

(豊橋技科大<sup>1</sup>・東大<sup>2</sup>) 前田康行<sup>1</sup>, 神谷宗明<sup>2</sup>, 関野秀男<sup>1</sup>

### 【序】

密度汎関数法(Density Functional Theory:DFT)の問題点のひとつとして、交換汎関数によるポテンシャルの漸近的振る舞いが指数的に減少することがあげられる。長距離での交換ポテンシャルは、分極率や励起状態などの仮想軌道の記述も重要であるような計算に大きく寄与する。特に、ポリエチレンなどの鎖状の分子の分極率を DFT 法によって計算すると、その分子の長さに従って、分極率が肥大化することが知られている。<sup>1)</sup>

### 【理論】

#### 1. 分極率の計算

1 次の電子密度についての運動方程式は式(1)で与えられる。ここで、A,B は配置間の相互作用を記述する行列、 $H^{(1)}$  は双極子行列である。

$$\begin{bmatrix} A & B \\ -B & -A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho^{(+)} \\ \rho^{(-)} \end{bmatrix} - \omega \begin{bmatrix} \rho^{(+)} \\ \rho^{(-)} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} H^{(1)} \\ H^{(1)} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式(1)の を求めることで、 に対する分極率 は式(2)で与えられる。

$$\alpha = -Tr \langle H^{(1)} \rho^{(\pm)} \rangle \quad (2)$$

#### 2. 長距離交換相互作用補正(Long-Range Exchange Correction:LRC)<sup>2)</sup>

DFT における交換相関ポテンシャルの長距離相互作用を補正するために、長距離の部分では HF(2 電子)交換積分を用いて計算する。この補正では、式(3)のように *erf* 関数を用いて、交換力を DFT の汎関数部分と HF 交換積分部分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (3)$$

上式において、第 1 項は HF 交換積分を使って計算し、第 2 項は汎関数によって計算する。 $\mu$  は 2 つの力の割合を決めるパラメータであり、 $\mu$  が大きいと近距離でも HF 交換積分で計算する割合が高くなり、 $\mu$  が小さいと長距離でも DFT の汎関数により計算する割合が高くなる。

式(3)により、交換エネルギーは DFT の汎関数による短距離成分と HF 交換積分による長距離成分の和になる。

### 【計算】

Hydrogen Chain(HC)とポリアセチレン(PA)を対象分子として、分子の長さに対する静的な分極率を計算する。計算は Hartree-Fock(HF)法、DFT 法、長距離補正を施した DFT 法の 3 つにより計算し、それらの違いについて考察する。基底関数はポリアセチレンに対しては cc-pVDZ を、Hydrogen Chain は cc-pVTZ を使用した。また、DFT 法の交換汎関数は Becke88、相関汎関数は One Parameter Progressive(OP)を使用した。

また、2 つのポリアセチレン( $C_4H_6$  と  $C_{12}H_{14}$ )の動的な分極率も、上記の 3 つの手法により計算した。このときの基底関数は cc-pVDZ を、交換相関汎関数は Blyp を使用した。

## 【結果】

計算結果を図1、図2に示す。

図1の結果より、DFT法によって計算された分極率はHF法のものと比べてかなり大きな値になっており、分子が長くなるほどその差も大きくなっている。また、長距離補正によって値の肥大化を抑えることができ、PAの結果ではHF法の結果とかなり近い結果となった。

図2の動的な分極率の計算結果では、各手法によって計算された分極率がそれぞれの最小の励起エネルギーに対応する周波数で発散している。DFT法では励起エネルギーを低く算出するため、それに伴いHF法と比べて低い周波数から分極率が増加し始める。静的な分極率の結果と同様に、長距離補正を適応することで、DFT法の結果よりもHF法の結果と似通った結果となった。

長距離補正によりHFの結果に近い結果が得られることから、分極率はDFTの交換汎関数によって計算された短距離での交換ポテンシャルの寄与はほとんどなく、長距離での交換ポテンシャルが大きく寄与することがわかった。

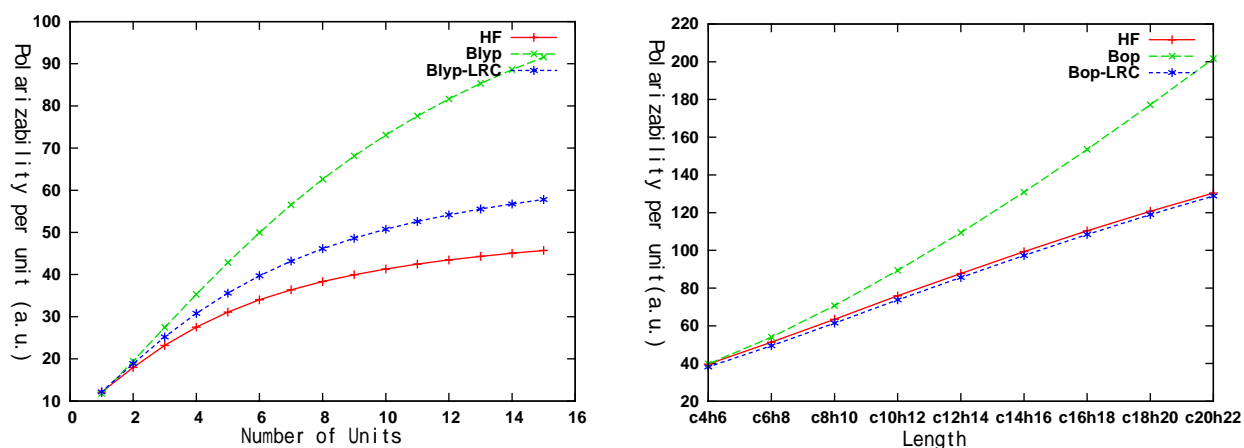


図1. HC(右)とPA(左)の長さと同極率の関係

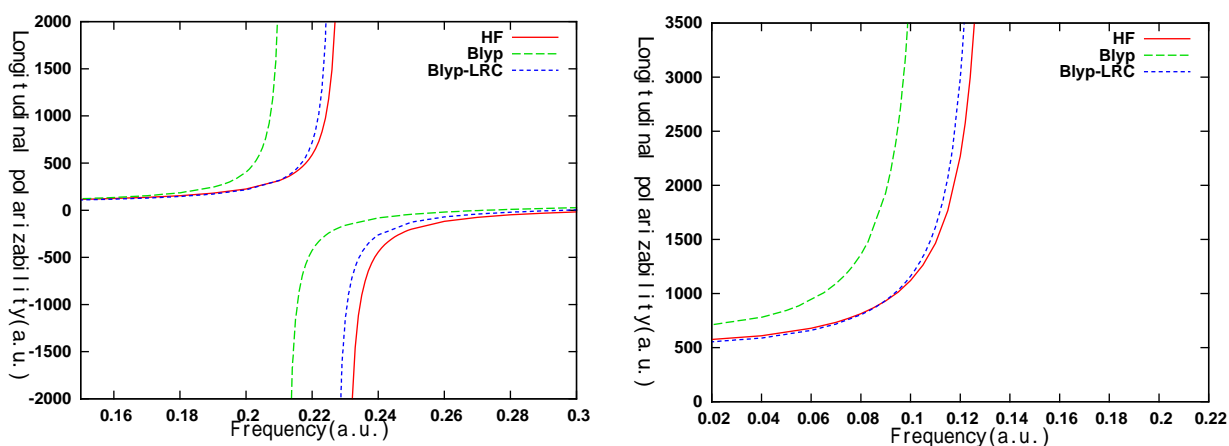


図2. C4H6(右)とC12H14(左)の電界の周波数と同極率の関係

- (1) Champagne, B., Perprte, E.A., van Gisbergen, S.J.A., Baerends, E-J., Snijders, J. G., Soubra-Ghaoui, C., Robins, K. A. and Kirtman, B., 1998 *J. Chem. Phys.* 109 10489
- (2) Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T., and Hirao, K., 2001, *J. Chem. Phys.*, 115, 3540