

# 1P061 Multiresolution Multiwavelet 基底による動的分極率の算定

(豊橋技科大<sup>1</sup>ORNL<sup>2</sup>) 前田康行<sup>1</sup>、柳井毅<sup>2</sup>、Robert J. Harrison<sup>2</sup>、関野秀男<sup>1</sup>

## 【序】

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似は、電子状態の特徴を適切にとらえ、少ない基底関数で効率的に空間を表現することができる。特に gaussian basis set は2電子積分の高速性から、今日の理論計算において標準的に使われている。しかし、原子核でのカスプ条件を満たさないことや漸近領域での急激な減少などの問題点がある。特に分子分極率は基底関数に対する依存性が大きな物性であることが知られており、高精度の分極率の算出には完全に近い空間の表現が要求される。

MRMW (Multiresolution Multiwavelet) 基底<sup>1)</sup>は、ヒルベルト空間を任意の精度で近似することができる。また、基底の規格直交性やコンパクトサポート、バニッシングモーメントなどの特性から、関数や演算子を効率的に扱うことができる。

## 【理論】

動的分極率  $\mathbf{a}_{\mathbf{z}}(\mathbf{w})$  は系の光摂動  $E_z(\mathbf{w})$  に対応する電気分極  $\mathbf{m}_x(\mathbf{w})$  の線形応答係数として定義される。

$$\mathbf{m}_x(\mathbf{w}) = \mathbf{m}_0 + \mathbf{a}_{\mathbf{z}}(\mathbf{w}) \cdot E_z(\mathbf{w})$$

系の電子状態の一次応答密度行列を算定すると、分極率は次式により解析的に算出される。

$$\mathbf{a}_{\mathbf{z}}(\mathbf{w}) = \text{Tr}\langle \mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_z(\mathbf{w}) \rangle$$

我々は MRMW 基底を用いたほぼ完全系と思われる空間での Hartree-Fock(HF) 及び Kohn Sham(KS)法によりこの一次応答密度行列を見積もった。

本手法では、完全基底を用いて、N電子系がN個の軌道  $\{f_p(r)\}$ ,  $p=1, \dots, N$  で表せる。一次の密度行列は次のような0次の解(基底状態)への写像パラメータ(2N個)を用いて表現される。

$$u_p^{(+)}(\mathbf{w}) = (1 - \mathbf{r}^0) \mathbf{r}(\mathbf{w}) \mathbf{r}^0$$

$$u_p^{(-)}(\mathbf{w}) = \mathbf{r}^0 \mathbf{r}(\mathbf{w}) (1 - \mathbf{r}^0)$$

それらのパラメータは1次の密度行列が1次のHFもしくはKS方程式を満たすことから、次式を解くことによって得られる。

$$(1 - \mathbf{r}^0) \left[ (\hat{F}^0 - \mathbf{e}_p^0) u_p^{(+)}(\mathbf{w}) + \left\{ r_z + \frac{\partial \hat{g}}{\partial \mathbf{r}} [\mathbf{r}^0] * \left( \sum_i^{\text{occ}} u_i^{(+)}(\mathbf{w}) f_i^{\dagger}(r) + \sum_i^{\text{occ}} u_i^{(-)}(\mathbf{w}) f_i(r) \right) \right\} f_p(r) \right] \mathbf{r}^0 = \mathbf{w} u_p^{(+)}(\mathbf{w})$$

$$\mathbf{r}^0 \left[ (\hat{F}^0 - \mathbf{e}_p^0) u_p^{(-)}(\mathbf{w}) + \left\{ r_z + \frac{\partial \hat{g}}{\partial \mathbf{r}} [\mathbf{r}^0] * \left( \sum_i^{\text{occ}} u_i^{(+)}(\mathbf{w}) f_i^{\dagger}(r) + \sum_i^{\text{occ}} u_i^{(-)}(\mathbf{w}) f_i(r) \right) \right\} f_p(r) \right] (1 - \mathbf{r}^0) = \mathbf{w} u_p^{(-)}(\mathbf{w})$$

ここに  $\hat{g}$  は2電子間相互作用を表す汎関数であり { } 内第二項目は integral convolution を意味する。全体の空間を分割して得られる区間に、Legendre 多項式をスケールリング、シフトすることによって割り当てることによって、多重解像度空間を構築した。核引力、二電子間相互作用、外電場演算子は各解像度空間の差空間の基底であるウェーブレットで表現し算定した。運動エネルギー部分はグリーン関数に対する Bound-state Helmholtz kernel として求めた。

## 【研究内容】

MRMW basis による化学計算シミュレーション環境 MADNESS(Multiresolution Adaptive

Numerical Scientific Simulation)に CPHF/KS(Coupled Perturbed Hartree-Fock/Kohn Sham)法を適応することにより、分極率を算出するプログラムを実装し (KS 法における交換相関汎関数は S-VWN5 を使用)、種々の分子の静的分極率および動的分極率を算出した。また、Gasussian03 を用いて cc-pvdz ~ d-aug-cc-pv5z などの基底関数系での分極率も算出し、比較を行った。

【結果】

表 1 に、種々の基底関数系で計算された H<sub>2</sub>O の分極率の計算結果を示す。HF/DFT 法もしくは静的/動的にかかわらず、分極率は基底関数に対する依存性が大きい。小規模 gaussian basis である cc-pvdz と完全系に近いと思われる d-aug-cc-pv5z を比較すると、HF で約 1.7 倍、DFT で約 2 倍の差になった。スプリットの増加に伴って基底関数の数は増大するが、それに見合った分極率の精度向上はない。一方で、diffuse 関数を用いると、効率的に分極率の計算が行える。このように、LCAO 近似において、基底関数系の規模の拡大と精度の向上は直結せず、算出する物性や系に応じた基底関数系の正しい選択が重要である。

MRMW basis を使った場合、最も荒い近似レベルの k=5 でさえ、ほぼ収束値に近い値が得られた。k=7,k=9 での結果は、ほとんど変わっていないことから、MRMW basis によって分極率の収束値を容易に求められることがわかった。このことから、MRMW basis によって外部電場についての 1 次の波動関数を表現するために十分に完全な空間を効率的に表現できることが示された。MRMW basis は、適切な基底関数が未知であるような系に対しても、常に完全な表現を与えることが可能である。

表 1 H<sub>2</sub>O の分極率 (単位 a.u.)

基底関数	static		dynamic( =0.065)	
	HF	S-VWN5	HF	S-VWN5
Gaussian basis <sup>1</sup>				
cc-pvdz(24)	5.0087	5.2918	5.0598	5.3670
cc-pv5z(201)	7.8416	9.0932	7.9264	9.2436
aug-cc-pvdz(41)	8.1319	9.8633	8.2257	10.0555
aug-cc-pv5z(287)	8.5189	10.5244	8.6208	10.7314
d-aug-cc-pvdz(58)	8.5123	10.6071	8.6158	10.8255
d-aug-cc-pv5z(373)	8.5324	10.5870	8.6359	10.8042
MRMW basis <sup>2</sup>				
k=5    =1.0 × 10 <sup>-6</sup>	8.5178	10.5734	8.6243	10.7825
k=7    =1.0 × 10 <sup>-7</sup>	8.5323	10.5872	8.6359	10.8051
k=9    =1.0 × 10 <sup>-7</sup>	8.5323	10.5869	8.6359	10.8047

<sup>1</sup>括弧内は基底関数の数

<sup>2</sup>k はひとつの領域を張る基底の数。    は関数の精度を決める定数

<sup>1)</sup> B.Alpert, G. Beylkin, D. Gines, L. Vozovoi, 2002 J. Comp. Phys. **182**, 149