

4P031

密度汎関数法による分極率算定における長距離相互作用に関する研究

(豊橋技術科学大学¹, JST-CREST²) 松本啓紀¹, 関野秀男^{1,2}

【序】

密度汎関数法(DFT)は、多電子分子系計算に電子相関項を効率的に取り込んだ方法として、量子化学における諸物性を算出できることが知られている。しかし、巨大共系分子の分極率等をDFTによる計算によって算出した結果は、その値が肥大化することも報告されている。これは、最適な電子相関項が与えられた時のみに最適な理論となるDFTの問題点に起因するものであり、今日用いられている汎関数が、長距離における相互作用を正確に記述できていないためと考えられている。

【理論】

分極率は外電場 \mathbf{e} における系のエネルギー 1 次応答を表す一次の摂動密度行列により算定される。

$$\mathbf{a} = -\text{Tr}\{\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}\}$$

ここで、 $\mathbf{D}^{(1)}$ および $\mathbf{H}^{(1)}$ はそれぞれ、一次の摂動密度行列および外部摂動ハミルトニアンである。

【長距離交換相互作用補正(Long-Range Correction)】

2 電子交換相互作用を以下のように分割、長距離における計算を Hartree-Fock(HF) 近似によって見積もり、近距離を DFT 交換汎関数で近似する。

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

2 電子間の距離が大きくなるにつれて、DFT に変わって HF により交換項が算出される割合が増えることにより、長距離における相互作用が補正される。

【研究内容】

上述の長距離交換相互作用補正(LRC)を汎関数 BLYP に適応し(DFT-LRC)、DFT-LRC により分極率を算出し、他の手法と比較する。さらに、Coupled-Perturbed Hartree-Fock(CPHF)法を用いて導出した一次摂動密度行列を用いて電子密度解析を行い、一次の摂動電荷を算出し、同様に他の手法と比較する。後述の分極率算出および電子密度解析の計算は、計算プログラムパッケージ UTChem を用いて行った。

【結果および考察】

図1に示す水素チェーン(基底関数: cc-pvtz)を用いて、分極率を算出した結果を図2に、またMulliken電子密度解析を用いて一次摂動電荷の算出した結果を図3に示す。

分極率について、補正を行ったDFT-LRCによる値は、汎関数としてBlypを用いたDFTによる結果と比べて、分子サイズの増加に対してその肥大化が抑制されてはいるものの、HFによる値よりも大きくなっている。

同様に摂動一次電荷については図3より、HFとDFT-LRCとの分布に明らかな違いが見られ、特に分子の中心と端では、値の大小が反転していることがわかる。

これより、DFT-LRCにより算出される分極率がHFによる計算結果よりも大きな値になってしまう事に起因する要因として、外場により誘起された電荷応答の不正確性があげられる。

他の分子系や電子相関の効果の考察については当日会場にて発表する。

【謝辞】 本研究の一部はJST-CRESTの助成を受けている。

図1 水素チェーン

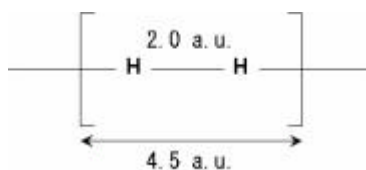


図2 水素チェーンの分極率

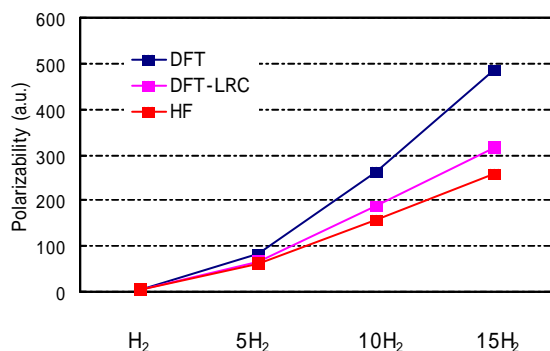


図3 一次摂動電荷分布 (15H₂ X成分)

