

4P061

多配置参照密度汎関数理論の開発と応用

○ 山中秀介^{1,3}、鵜飼健史¹、中田一人¹、高田俊和^{2,3}、山口 兆^{1,3}

1 阪大院・理、2 NEC 基礎研、3 JST-CREST

Kohn-Sham (KS)版密度汎関数理論(DFT)は、相互作用のない運動エネルギー項(参照系)を導入し残りの非古典的な電子相関の効果を交換相関項に押し込める事により、量子多体問題をエネルギー表式上近似のない形で平均場近似の問題とし、第一原理計算の応用領域を飛躍的に拡大した。現在も XC 項の改良は行われており、通常の閉殻系の取り扱いでは信頼に足る理論とされる。しかしながら、分子磁性系等の有限開殻系では、(i) スピン制限型(RKS-DFT)では明白な形で二電子励起型電子相関効果をカバーできない、(ii) (i)の問題をスピン非制限型(UKS-DFT)にして解決すると対称性の破れを生じる、といった平均場近似由来の問題を生じる。実際、共有結合の解離曲線やジラジカル分子系といった分子系でのあらわな量子効果を伴う問題に対し、現在の所 KS-DFT の範囲内(交換相関項の改良)での解決は見られていない。

一方、近年、DFT の基本骨格である参照系を「部分的に相互作用のある参照系」に置き換えた多配置参照密度汎関数理論(MR-DFT)の開発の試みがなされている[1-5]。MR-DFT の参照系の定義には、大別すると、電子間クーロン相互作用の一部を普遍汎関数でカバーするクーロン駆動型 MR-DFT [1,2] :

$$F_{Cmb}^p[\rho] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee}^p | \Psi \rangle \quad (1)$$

と制限付き探索の範囲を波動関数(CI)展開の truncation によって制限(Min^p)した波動関数駆動型 MR-DFT [3-5] :

$$F_{WF}^p[\rho] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho}^p \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2)$$

があり、いずれも残余相関項を密度汎関数 $E_{RC}[\rho]$ で記述する :

$$E_0 = \text{Min}_{\rho} \left[F^p[\rho] + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{2} + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{Ne}(\mathbf{r}) + E_{RC}[\rho] \right] \quad (3)$$

特に重要な MR-DFT のクラスは、HOMO/LUMO 近傍の活性軌道空間に関しての展開を用いた CAS-DFT [3,4]でありそのほとんどが CASSCF 波動関数に対するエネルギー補正であったが、我々は DFT の枠組みの中に CI または CASSCF を

取り込んだ有効 CI 方程式、有効 MCSCF 方程式を採用している。これらを自己無撞着となるまで解くことで Euler 方程式を満たす有効 MR-DFT 解が得られ、エネルギー以外の任意の物理量の MR-DFT レベルでの計算が可能である。

CASCI/CASSCF-DFT は、あらゆる多体効果を担う活性軌道中の活性電子を CAS 波動関数でカバーし他の相関の効果は DFT の相関ポテンシャルを介してカバーするという描像を持ち、活性電子の全電子に対する比率の小さい系では有効であると期待される。実際、有機ラジカル系への応用を進めている。

一方、MRCI など柔軟な波動関数に適用可能とするため、遮蔽クーロン演算子によるクーロン演算子の分割法を導入した。しかしながら、このクーロン分割をそのまま MR-DFT に適用すると自己相互作用誤差が生じる為、CI 波動関数に対する有効 Fock+長距離クーロン演算子を定義し、Savin らの電子ガス系の量子モンテカルロ計算から構築した短距離相関汎関数[1]と併用する事で、自己相互作用誤差フリーな MRCI-DFT 法を開発した[5]。以上は、残余相関が準局所的描像で記述できる状態に有効である。しかしながら励起状態への応用では多くの場合、密度のみに依存した準局所相関汎関数による補正は基底状態を過剰に安定化させる傾向がある事がわかった。

そこで本発表では、上記結果と合わせ、系依存性の残余相関をカバーする為に、多配置参照摂動論[6]をベースとした軌道依存残余相関汎関数を用いた MR-DFT 法 [5]を提案する。

[1] A. Savin, H-J. Flad, Int. J. Quant. Chem. 56(1995) 327.

[2] R. Pollet, et al., J. Chem. Phys. 116(2002) 1250; J. Toulouse, et al., Phys. Rev. A, 70(2004)062505.

[3] B. Miehlich, H. Stoll, A. Savin, Mol. Phys. 91(1997) 527; J. Gräfenstein, D. Cremer, Chem. Phys. Lett., 316(2000)569.

[4] R. Takeda, et al., Chem. Phys. Lett. 366(2002) 321; Int J Quantum Chem 96 (2004) 463.

[5] S. Yamanaka, et al., Chem. Lett. 35(2006) 242; K. Nakata, et al., Int J Quantum Chem in press; S. Yamanaka, et al., Int J Quantum Chem in press.

[6] K. Anderson, et al. JCP 96 (1992) 1218; K. Hirao Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 397; H. Nakano, J. Chem. Phys. 99 (1993) 7983.