

1P06

長距離相互作用補正を考慮した密度汎関数法による(超)分極率算定に関する研究

(豊橋技術科学大学・JST-CREST*) ○松本啓紀、関野秀男*

hironori@theo.tutkie.tut.ac.jp

【序】

密度汎関数理論に基づく密度汎関数法(DFT)を用いて、(超)分極率などの光学応答量を算出すると、厳密な第一原理量子化学計算による結果に比べ、過大に評価してしまうことが知られている。特に鎖状分子などでは、外電場によって誘起された電荷の分極応答における非局所局所的効果を、既存の DFT が再現できていないために、分子数の増大に対して、現実の物理的モデルからのギャップが大きくなり、精度が極端に減少してしまうことがわかっている。この問題に対し、長距離間相互作用補正(Long Range Correction)を用いた DFT(DFT-LC)が提案されている[1]。

DFT-LC は、長距離における相互作用を、電子反発をオペレータレベルで長距離/短距離に分割し、距離に応じた割合で Hartree-Fock(HF)交換ポテンシャルを混ぜる新しいタイプの Hybrid 法である。本研究では、DFT-LC を用いて、分極率および 2 次超分極率を算出する。対象分子として、 π 共役鎖状分子である polydiacetylene(PDA)および polybutatriene(PBT)を選択した[2]。また polyene 超分極率算定において良い結果を得ている Optimized Effective Potential(OEP)の問題点についても議論する。

【理論】

DFT における交換汎関数の長距離における計算を、Hartree-Fock(HF)法によって行う近似法であり、補正式は以下で与えられる。

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

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。

【計算方法】

図 1 および図 2 に示す PDA および PBT を、それぞれ 1 ユニットから 6 ユニット、2 ユニットから 6 ユニットに対して、Coupled Perturbed -DFT(CP-DFT)によって分極率を算出し、さらに Romberg procedure により導出した分極率より超分極率を算出する。計算プログラムパッケージには UTChem を用いた。計算の詳細は、当日会場にて発表する。

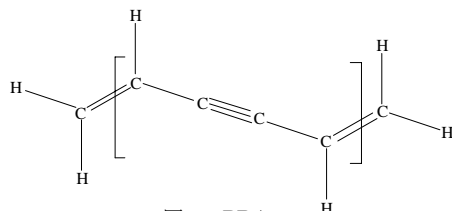


図 1 : PDA

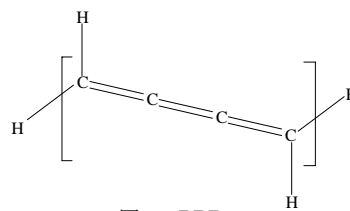


図 2 : PBD

謝辞 本研究は部分的に JST-CREST のサポートによって実現した。

[1] Hideo Sekino, Yasuyuki Maeda, Muneaki Kamiya and Kimihiko Hirao, J. Chem. Phys. 126, 014107(2007)

[2] Benoit Champagne, Feilpe A. Bulat, Weitao Yang, Sean Bonness, Bernard Kirtman, J., J. Chem. Phys. 125(9), 194114(2007)