

マルチウェーブレット基底による超分極率の算定

加藤哲也¹⁾、前田康行¹⁾、柳井毅²⁾、R.J.Harrison³⁾、関野秀男^{1),4)}

1) 豊橋技科大院、2) 分子研、3) ORNL、4) JST CREST

tetsuya@theo.tutkie.tut.ac.jp

【研究内容】

計算化学の分野では一般的に、基底関数としてガウス型基底関数を用いられる。しかしながら、これは分子の基底状態を記述するために設計されたもので、電場をかけた状態を記述するのに適しているとは限らない。実際に分子分極率や超分極率の算定では、基底関数の選択に大きく依存することが知られている。

そこで本研究では、数学的に設計された基底関数であるマルチウェーブレット基底関数を用いて、分子の超分極率を算定し、厳密値と比較した。

【マルチウェーブレット基底関数】

本研究では、マルチウェーブレット基底関数を利用して量子化学計算を行なうライブラリである、ORNL で開発された MADNESS(Multi-resolution ADaptive NumERical Scientific Simulation) に、応答理論を適用して解析的に分極率の算定をしたプログラム [1] を利用している。

マルチウェーブレット基底関数とは、一般にウェーブレット変換と呼ばれる関数解析手法を、量子化学計算の基底関数に利用したものである。

ガウス型基底関数を用いる場合、diffuse 型の関数や分極関数などを計算する物性によって選択し、また基底関数の数を増やすことで表現力を高めている。

一方、マルチウェーブレットでは、スケーリング関数として Haar のウェーブレットをルジャンドル多項式で多重化したものを用いており、この多重度 k で表現力が決まる。

【計算手法】

まず、 x 軸、 y 軸、 z 軸の各方向に正負の微小電場をかけ、それぞれの状態で CPHF/KS 法によって応答関数を求め、分極率 α を算出する。同様に、電場をかけない状態でも計算する。

これらの結果を利用し、数値微分によって、超分極率 β 、 γ を算出する。微小電場を δ とすると、

$$\beta_{xxx} \simeq \frac{\alpha_{xx}(+\delta, 0, 0) - \alpha_{xx}(-\delta, 0, 0)}{2\delta}$$

$$\gamma_{xxx} \simeq \frac{\alpha_{xx}(0, 0, +\delta) - 2\alpha_{xx}(0, 0, 0) + \alpha_{xx}(0, 0, -\delta)}{\delta^2}$$

$$\simeq \frac{\alpha_{zz}(+\delta, 0, 0) - 2\alpha_{zz}(0, 0, 0) + \alpha_{zz}(-\delta, 0, 0)}{\delta^2}$$

のようになる。 β_{zzz} 、 γ_{xxx} 等も同様である。

【計算結果】

H_2 について計算した結果を、表 1 に示す。 H_2 は z 軸上に原点から等間隔に配置し、原子間の距離は 1.4[a.u.] である。 k はマルチウェーブレットの多重度である。厳密値として文献 [2] を用いた。

表 1: H_2 の超分極率

	厳密値	k=5	相対誤差	k=7	相対誤差	k=9	相対誤差
γ_{xxx}	575.9	585.0	1.57%	578.0	0.37%	580.9	0.86%
γ_{zzz}	682.5	705.0	3.30%	681.1	-0.21%	688.0	0.80%
γ_{xxz}	211.9	266.1	25.58%	238.0	12.33%	238.0	12.33%
γ_{zzx}	211.9	264.9	24.99%	246.9	16.52%	248.0	17.03%

厳密値に対して、概ね良い精度で算出できていることがわかる。しかし、 γ_{xxz} については精度が低く、今後、他の分子についても計算するなど、更に検証を進めていく予定である。

【参考文献】

- [1] 前田康行、柳井毅、Robert J. Harrison、関野秀男：2005 年 (東京) 分子構造総合討論会 1P061
 [2] D. M. Bishop, J. Pipin, and S. M. Cybulski, Phys. Rev. A 43, 4845 (1991); D. M. Bishop and B. Lam, J. Chem. Phys. 89, 1571 (1988); D. M. Bishop, J. Pipin, and M. Rérat, *ibid.* 92, 1902 (1990).