

物性を再現する拘束条件付き密度汎関数理論の開発

○山形悠也¹, 今村穰¹, 中井浩巳^{1,2}

¹ 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

² 早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】変分法は、Hartree-Fock (HF)法や密度汎関数理論 (DFT)等で用いられており、量子化学で重要な役割を果たしている。それに対する改良として、1960年代に Mukherji と Karplus は、鍵となる物理量に対する拘束条件も課した変分計算を提案した^[1]。当時は、少ない基底関数でより精度の高い結果を得る目的でこの手法は提案されたが、現在では仮想的な電荷移動状態等を再現する手法^[2]として用いられている。しかし、得られたエネルギーは基底状態の最安定エネルギーではなく、実際の実験との対応付けが困難である。そこで、本研究では、拘束条件付き変分法に関して理論的に考察し、実験との関係を明らかにする。

【理論】Kohn-Sham (KS) DFT における一電子演算子に関する物理量の拘束条件を考える。Lagrange 未定乗数 V_c を導入した Lagrangian は以下の通りとなる。

$$W[\rho, V_c] = E[\rho] + V_c \left(\underbrace{\sum_{\sigma} \sum_i^{N_{\sigma}} \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \hat{O}_1 \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}_{\langle \hat{O}_1 \rangle} - O_1 \right) \quad (1)$$

$E[\rho]$ は DFT のエネルギー、 $\phi(\mathbf{r})$ は KS 軌道を表す。ここで、未定乗数 V_c は、Lagrangian に対する一電子演算子 \hat{O}_1 での期待値の微分で得られる。

$$\frac{\partial W[\rho, V_c]}{\partial \langle \hat{O}_1 \rangle} = V_c \quad (2)$$

式(2)は、 \hat{O}_1 の期待値が線形応答する物理量であれば、 V_c はその物理量を観測可能な外場に対応することを意味している。よって、拘束条件付き変分法で得られたエネルギーは対応する外場の下での最安定エネルギーとなる。

この Lagrangian を軌道及び未定乗数 V_c に関する変分を行うと以下の式が得られる。

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_n(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc\sigma}(\mathbf{r}) + V_c \hat{O}_1 \right) \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (3)$$

$$\frac{\partial W[\rho, V_c]}{\partial V_c} = 0 \quad (4)$$

上式を用いた拘束条件下自己無撞着場 (Constrained SCF; CSCF) 計算により、エネルギー及び、軌道が得られる。

【結果】本研究では、一電子演算子として電気双極子の演算子を用いた拘束条件付き密度汎関数理論のプログラムを NWChem に実装し、計算を行った。対象分子として図 1 に示したベンゼンを用い、x 軸方向の電気双極子に関して検討を行った。計算条件は B3LYP/6-31G** である。表 1 に、CSCF 計算で得られた結果及び、未定乗数から得られた静電場を課して得られた結果を示した。CSCF 計算で得られた結果は、計算条件の差の範囲内で再現し、数値的にも理論から予測される結果を得ることに成功した。当日は、この手法を幾つかの系に適用した結果も報告する予定である。

表 1 CSCF 計算と静電場下での SCF 計算の結果(in a.u.)

	Input dipole	1.0	5.0	10.0
CSCF	Total energy	-232.251	-232.086	-231.603
	V_c	-0.0139	-0.0679	-0.1210
	Output dipole	1.000	5.000	10.000
FF-SCF	Total energy	-232.265	-232.426	-232.813
	Dipole	0.999	5.001	10.002

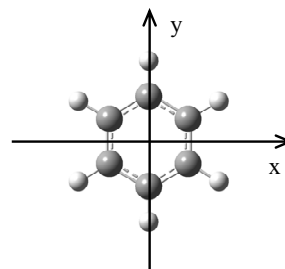


図 1 ベンゼンの構造

[1] A. Mukherji and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **38**, 44 (1963)

[2] Q. Wu and T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A*, **72**, 24502 (2005)