

### 3P09

## 拘束条件付きSCF法による有機強誘電体の物性に関する研究

○今村穰<sup>1</sup>、山形悠也<sup>1</sup>、中井浩巳<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>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）

<sup>2</sup>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】量子化学計算手法は、計算精度の向上が図られ、また適用範囲も拡がり化学・物理現象の解析で重要な役割を果たしている。特に、実験結果の説明・再現によく用いられている。しかし、物性材料の設計を目的とする手法は提案されておらず、物性設計の観点からは量子化学のポテンシャルがまだ十分に発揮できていない。その状況を打破するためには物質材料設計に適した手法を用いた研究アプローチが重要である。

1963年に Mukherji と Karplus により拘束条件付き SCF (Constrained SCF; CSCF)法<sup>[1]</sup>が提案された。CSCF 法では物理量等に対する拘束条件を課した SCF 計算を行う。最近では CSCF 法が密度汎関数理論(DFT)に適用され電荷移動状態等を計算する手法<sup>[2]</sup>としてよく用いられている。しかし、CSCF 法は物質材料設計手法として用いられてこなかった。そこで、本研究では、CSCF 法を物性設計の観点から考察を行い、また実際に強誘電体材料に適用する。

【CSCF 法】拘束条件が考慮された CSCF 法の Lagrangian は以下のように表現される。

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

ここで、 $V_c$  と  $\hat{O}$  は、Lagrange 未定乗数と一体演算子を表す。この  $W$  を  $\hat{O}$  の期待値に関して偏微分を行うと  $V_c$  が得られることから、 $V_c$  が外部摂動に対応すると考えられる。例えば、外部摂動が静電場の場合を考えると、 $\hat{O}$  の期待値は電気双極子となり、 $V_c$  は静電場に対応する。Fig. 1 に示すように従来の SCF 法では目的とする物理量を得るために外場(摂動)を変更して計算を繰り返す必要があるが、CSCF 法では、求めたい物理量とその物理量を観測する外場(摂動)を一度に求めることができる。

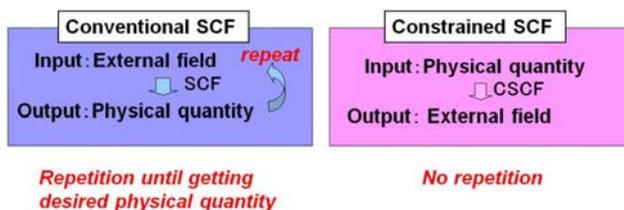


Fig. 1. Calculation schemes of constrained SCF

【強誘電体への適用】有機強誘電体として最近注目を浴びるクロコロン酸に関して検討を行った。5分子のクロコロン酸からなるクラスターモデルを用いて計算を行った。計算手法として、LC-BLYP 汎関数を用いた DFT を採用した。基底関数として、原子には cc-pVDZ を、5員環の中心には d-aug-cc-pVDZ の分散関数をそれぞれ用いた。クロコロン酸の  $c$  軸方向の圧力依存性に関して調べるため、 $c$  軸方向の分子間の距離を変化させ、分極の反転に必要なしきい静電場  $E_c$  を CSCF 法により見積った。Fig. 2 に示したように  $E_c$  が変位に対して非常に大きく依存することがわかった。この結果は、圧力を加えることで分極反転が容易になることを意味しており、今後のクロコロン酸の分極制御に重要な知見を得ることができた。

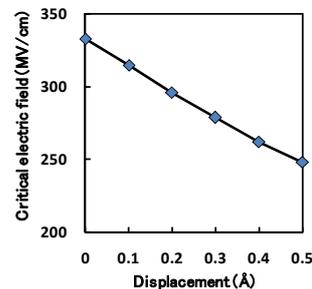


Fig. 2. Critical electric fields to reverse polarizations

[1] A. Mukherji and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **38**, 44 (1963). [2] Q. Wu and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A* **72**, 24502 (2005).