

実時間発展 TDHF/TDDFT を用いた励起状態計算(2)

(早大先進理工) ○赤間知子, 中井浩巳

【緒言】 時間依存 Hartree-Fock 法および時間依存密度汎関数理論(TDHF/TDDFT)は、時間変化する外場を考慮することによって、電子励起や光学応答などを記述する方法である。特に TDDFT は、励起状態を取り扱う量子化学計算の中では比較的少ない計算コストで定量的に励起エネルギーを計算できるため、広く用いられている。現在、一般的に行われている TDHF/TDDFT 計算では、励起配置を考慮して固有値問題に帰着させ、これを解くことにより励起エネルギーを求めている。別の方法として、実際に時間発展を行い TDHF または TD Kohn-Sham (KS)方程式を数値的に解くという方法がある[1,2]が、分子系に対する適用例は少ない。従来の TDHF/TDDFT では外場によらず励起エネルギーを求めるのに対して、実時間発展(RT) TDHF/TDDFT は様々な外場による系の励起の違いの評価や、外場の存在下での電子状態の実時間変化を追跡できる手法として期待されている。我々はこれまでに RT-TDHF 法を実装し、得られる励起エネルギーと従来の TDHF 計算結果との比較および外場のエネルギーや方向に対する依存性について検証してきた[3]。本研究では、RT-TDHF/TDDFT を実装し、励起スペクトルの時間変化の追跡などを用いた電子状態の実時間変化の解析について報告する。

【RT-TDHF/TDDFT の理論と実装】 時間に依存した Schrödinger 方程式から、TDHF または TDKS 方程式が導かれる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{F} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで、 $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ は分子軌道または KS 軌道、 \hat{F} は(KS) Fock 演算子である。RT-TDHF/TDDFT では時間変化する外場を含む Fock 演算子を用い、式(1)の微分方程式を数値的に積分する、すなわち時間発展させることにより解く。本研究では、式(1)から得られる密度行列 \mathbf{D} に関する運動方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}(t), \mathbf{D}(t)] \quad (2)$$

に関して、時間発展を行った。ここで、式(2)では規格直交な基底を用いており、 \mathbf{F} は Fock 行列、 \mathbf{V} は外場との相互作用、 $[\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}(t), \mathbf{D}(t)]$ は $\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}(t)$ と $\mathbf{D}(t)$ の交換関係を表す。式(2)を数値積分して解くことにより、各時刻での密度行列 $\mathbf{D}(t)$ を求めることができる。 $\mathbf{D}(t)$ を用いて各時刻の分極ベクトル

$$\mathbf{P}(t) = -\sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{\mathbf{r}} | \phi_j \rangle D_{ij}(t) \quad (3)$$

が計算される。 $\mathbf{P}(t)$ を Fourier 変換(FT)することにより、系の励起スペクトルが得られる。また、 $\mathbf{P}(t)$ に対する短時間 Fourier 変換(STFT)を行うことにより、励起スペクトルの時間変化を表すスペクトログラムを得ることができる。本研究では RT-TDHF 法および RT-TDDFT を量子化学計算パッケージ GAMESS に実装した。数値積分法としては 4 次の Runge-Kutta 法を、外場と系の相互作用の記述には双極子近似を用いた。

【外場に対する依存性と実時間変化の追跡】実装した RT-TDHF/TDDFT のプログラムを用いて、ホルムアルデヒド分子 CH_2O および図 1 に示す CH_2O 二分子が垂直に配向したモデル系に対する RT-TDHF 計算を $t = -10$ – 160 fs, 時間刻み 0.5 as で行った。

CH_2O 分子の計算で得られた $\mathbf{P}(t)$ を $t = 0$ – 160 fs の範囲で FT して得られた励起スペクトルのピーク位置は、従来の TDHF 計算で得られる励起エネルギーとよく一致し、誤差は 0.02 eV 以内であることが確かめられた。また、外場の周波数および方向を変えて RT-TDHF 計算を行ったところ、得られる励起スペクトルには外場に対応したエネルギーおよび対応した方向の励起のピークが現れることがわかった[3]。

次に、図 1 のモデル系で $r = 3$ Å とした場合の RT-TDHF 計算により得られた $\mathbf{P}(t)$ に対して、窓幅 5.0 fs, ステップ幅 0.5 fs で STFT を行って得られたスペクトログラムを図 2 に示した。横軸が励起エネルギー、縦軸が強度、奥行きが時間を表しており、励起スペクトルの時間変化の様子がわかる。Y および Z 軸方向に現れた最も強いピークである 9.9 eV のピークは、それぞれ、分子①および②の π - π^* 励起に対応している。Y 軸方向では、時刻ゼロ付近で広い周波数領域のピークが現れ、その後特定のエネルギーのピークが現れるが強度は強→弱→強と変化している。一方、Z 軸方向では、時刻ゼロ付近ではピークはないが、その後徐々にピークが現れ、強度は弱→強→弱と変化している。Y 軸と Z 軸方向のスペクトログラムの比較から、まず Y 軸方向の分子①の π - π^* 励起が起こり、これが Z 軸方向に伝わって分子②の π - π^* 励起が起こるといったことがわかった。図 1 の系で距離 r が十分に大きい場合、Y 軸方向の外場に対して分子①の π - π^* 励起は許容だが、分子②の π - π^* 励起は禁制である。一方、距離 r が小さい場合は分子間に相互作用が生じ、これを通して図 2 に示したような分子①の π - π^* 励起から②の π - π^* 励起への伝播が起こったと考えられる。また、図 1 のモデル系の r を変えて計算を行ったところ、 r が大きくなるほど分子①から②への励起の伝播速度が遅くなることもわかった。このように、励起状態が分子間で移動して時間変化していく様子、すなわち系の実時間変化を追跡することができた。当日は、RT-TDDFT 計算の結果についても報告する予定である。

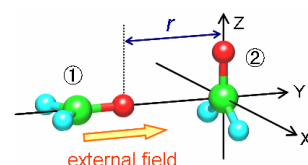


Fig. 1. Model system: two formaldehyde molecules arranged vertically at a distance of r with the external field oscillating in y -direction.

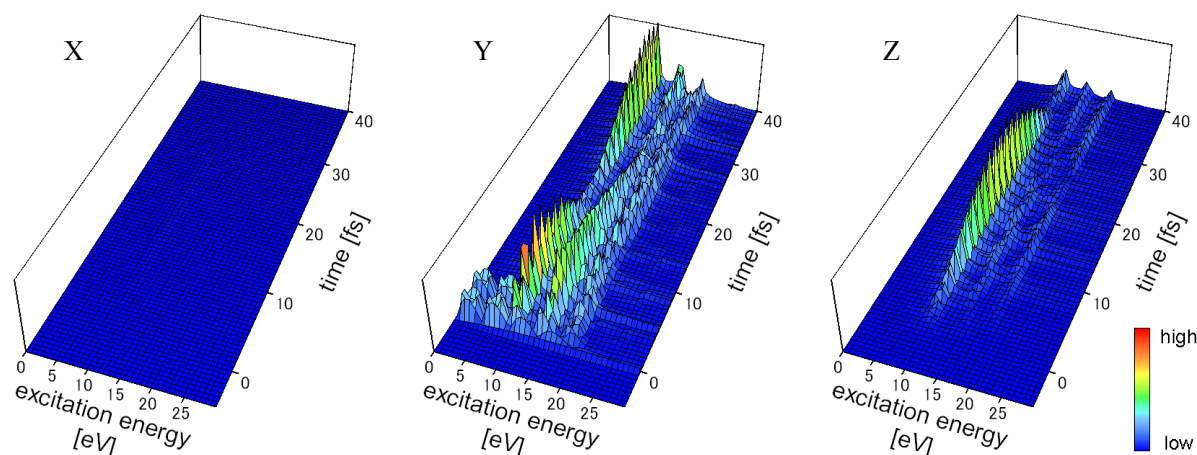


Fig. 2. Spectrograms of the excitation of the model system (shown in Fig. 1) obtained by STFT of polarization vector of RT-TDHF calculation (window length: 5.0 fs, resolution: 0.83 eV).

[1] C. Y. Yam, S. Yokojima, and G. Chen, *J. Chem. Phys.* **119**, 8794 (2003). [2] F. Wang, C. Y. Yam, and G. Chen, *J. Chem. Phys.* **126**, 134104 (2007). [3] 赤間, 中井, 第 10 回理論化学討論会, 1P08, 名古屋 (2007 年 5 月).