

## 時間依存密度汎関数法による非断熱結合係数の厳密な計算式

## および精度の検証

(東大物性研<sup>1</sup>, 物材機構 WPI-MANA<sup>2</sup>) ○胡 春平<sup>1,2</sup>, 平井 宏俊<sup>1</sup>, 杉野 修<sup>1</sup>, 館山 佳尚<sup>2</sup>

【序】現在の *ab initio* 理論は多くの場合電子と原子核の運動を分離する Born-Oppenheimer 近似に立脚している。これは非断熱結合項が電子と核の質量比に比例して弱められることに基づいている。しかし、断熱ポテンシャル面が交差する場合には非断熱結合係数(NAC)が無限大になるのでこの近似(断熱近似)は破綻する。このため交差(あるいは擬交差)の付近では非断熱結合項をあらわに考える必要がある。

NAC の計算には多体波動関数が必要になるためこれまで CI などの量子化学の手法に頼ってきた。しかし、自由度の大きな系を計算するためには、他の高効率な計算を用いる必要がある。この点に注目し、我々は時間依存密度汎関数法(TDDFT)で分子の基底状態と励起状態の間の NAC を計算する手法を開発した。講演ではまず Kohn-Sham 系に基づく NAC の厳密な計算式を示し [1,2]、次に拡張線形応答理論(modified linear response) [3, 4]を用いた精度の改善について述べる。

【式の導出】NAC を計算するためには、次式に示されるように多体 Hamiltonian に対する原子核位置の微分の行列要素を求める必要がある。

$$\langle \Psi_0 | \partial_\mu | \Psi_I \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{\partial}{\partial R_\mu} | \Psi_I \rangle = \frac{\langle \Psi_0 | \partial_\mu \hat{H} | \Psi_I \rangle}{E_I - E_0} = \frac{\langle \Psi_0 | \partial_\mu \hat{H} | \Psi_I \rangle}{\omega_I} \quad \omega_I : \text{励起エネルギー}$$

$\Psi_0$  と  $\Psi_I$  は基底状態と励起状態の多体波動関数であって、密度汎関数理論では求まらない。この問題を解決するには、TDDFT 線形応答理論を用いることができる。 $\hat{h}_\mu = \partial_\mu \hat{H}$  という演算子を導入し、 $\delta v_{\text{appl}}(t) = \hat{h}_\mu \varepsilon_\mu(t)$  という形の摂動を仮想的に加えると、その動的分極率は

$$\alpha_{\mu\nu}(\omega) = \sum_I \frac{2\omega_I \langle \Psi_0 | \hat{h}_\mu | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{h}_\nu | \Psi_0 \rangle}{\omega_I^2 - \omega^2}$$

となる[5]。この式の分子を励起モード毎に分離できれば NAC が求まる。そこで Casida formalism [6] に注目する。この理論から  $\alpha$  は次のように求められる。

$$\alpha_{\mu\nu}(\omega) = \sum_I \frac{2\mathbf{h}_\mu^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I \mathbf{F}_I^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{h}_\nu}{\omega_I^2 - \omega^2}, \quad S_{ij\sigma,kl\tau} = \frac{\delta_{i,k} \delta_{j,l} \delta_{\sigma,\tau}}{(f_{i\sigma} - f_{j\sigma})(\varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})}$$

ここで  $\mathbf{F}_I$  が Casida 固有値方程式の固有関数で、 $\mathbf{S}$  は Kohn-Sham 軌道の占有数と軌道エネルギーから構成される対角行列である。これら二つの  $\alpha_{\mu\nu}(\omega)$  の式の比較から次の関係式を得る。

$$\omega_I^{1/2} \langle \Psi_0 | \hat{h}_\mu | \Psi_I \rangle = \mathbf{h}_\mu^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I$$

この式を用いると NAC は

$$\langle \Psi_0 | \partial_\mu | \Psi_I \rangle = \frac{\mathbf{h}_\mu^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I}{\omega_I^{3/2}} \quad (\text{式 I})$$

として計算することができる。

【精度の検証】式 I は TDDFT による NAC の厳密な計算式である。しかし、実際の精度は交換相関部分の近似によるもので、局所密度近似 (LDA) を用いた場合、交差点に近づくと精度が劣化することが判明した。交差点近傍での精度を改善するため、我々が提唱した拡張線形応答理論 (MLR) [3,4] を適用した。つまり、基底状態と励起状態の平均である中間励起状態からの応答を解析して NAC を計算する。テスト計算の結果、単純な分子では CI 並みの精度が達成されることが分かった。図 1 は NaH<sub>2</sub> 系の基底状態と第一励起状態の angular NAC の計算結果を示した。交差点から 0.1 bohr の半径で、MLR の計算による angular NAC の振る舞いは多体波動関数計算の参考論文[7]とよく一致した。今後さらに複雑系に応用することを考えている。

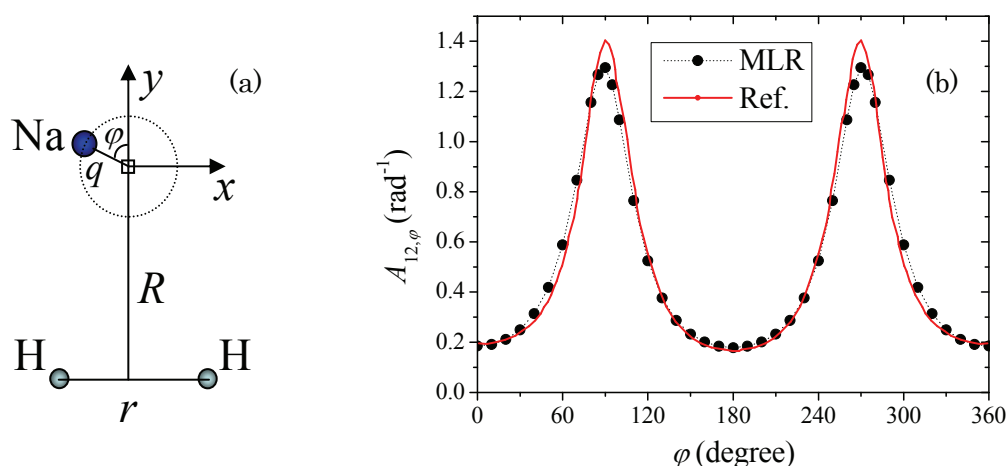


Fig. 1. (a) The geometry of the NaH<sub>2</sub> system as the Na atom is moved on the contour around the conical intersection point (indicated by the open square). The nuclear configuration at the intersection point is an isosceles triangle with C<sub>2v</sub> geometry. (b) Dependence of the angular NACs on the angle  $\phi$  as the Na atom is moved on the contour ( $q = 0.1$  bohr,  $r = 2.18$  bohr, and  $R = 3.6127$  bohr in (a)).

- [1] C. Hu, H. Hirai, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **127**, 064103 (2007).
- [2] C. Hu, H. Hirai, and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **128**, 154111 (2008).
- [3] C. Hu, O. Sugino, and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. A* **74**, 032508 (2006).
- [4] C. Hu and O. Sugino, *J. Chem. Phys.* **126**, 074112 (2007).
- [5] V. Chernyak and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **112**, 3572 (2000).
- [6] C. Jamorski et al., *J. Chem. Phys.* **104**, 5134 (1996).
- [7] Á. Vibók et al, *J. Chem. Phys.* **119**, 6588 (2003).