

## 密度汎関数法による高次応答量の計算

(岐阜大地域<sup>1</sup>、豊技大院工<sup>2</sup>) ○神谷宗明<sup>1</sup>、関野秀男<sup>2</sup>

## 【序】

非線形応答による物性である分極率、超分極率を高精度に計算するためには、電子相関の考慮や動的な効果である入射光の振動数依存性の考慮が特に重要となる。近年様々な *ab initio* 高精度電子相関法による計算が試みられているが、その計算機負荷により現状においては計算できる系が限られてしまっている。時間依存密度汎関数法(Time dependent DFT: TDDFT)は、時間依存 Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、電子相関を取り込むことが可能なため非線形応答量計算において期待されている。さらに近年長距離補正(Long-range correction : LC)による汎関数が非線形の応答量計算に適用されることにより、近似交換相関汎関数由来の共役 $\pi$ 電子系のような系で見られた分極率、超分極率の過大評価が改善されることが報告されている[1]。しかしながら密度汎関数法による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を計算するプログラムは交換相関汎関数の高階微分から発生する、数多くの項を含み非常に煩雑となるため実装が難しく、このような物性量の理論的な研究の妨げとなっている。そこで本発表では、交換相関汎関数の高階微分を計算するプログラムの自動実装プログラムの開発を行い、密度汎関数法による振動数依存性を考慮した高次の非線形応答量を求めるプログラムの実装を行った。

## 【理論】

時間依存密度汎関数法において、分極率、超分極率、2次超分極率などの応答量は外部からの電場に対する  $n$  次の密度行列  $\mathbf{D}^{(1)}$ ,  $\mathbf{D}^{(2)}$ ,  $\mathbf{D}^{(3)}$  等を用いることにより

$$\alpha = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}], \beta = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}], \gamma = -\text{Tr}[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}], \dots$$

として計算することができる。更に TDDFT においては  $2n+1$  ルールが成立するので、さらに  $\mathbf{D}^{(2n+1)}$  は分解され  $n$  次の波動関数のみの情報  $\mathbf{C}^{(n)}$  から算出される。 $\mathbf{C}^{(n)}$  は  $n$  次の 1 電子方程式

$$\mathbf{F}^{(n)}\mathbf{C}^{(0)} + \mathbf{F}^{(n-1)}\mathbf{C}^{(1)} + \dots + \mathbf{F}^{(0)}\mathbf{C}^{(n)} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{(n)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(0)} + \mathbf{S}\mathbf{C}^{(n-1)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(1)} + \dots + \mathbf{S}\mathbf{C}^{(0)}\boldsymbol{\varepsilon}^{(n)} - i\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{C}^{(n)}$$

を解く事によって求められる[2]、上式は  $n$  次の係数について線形方程式となっており、低次の方程式から解くことにより、 $n-1$  次以下の解は得られている。従って形式的には Time Dependent Hartree Fock (TDHF)と同様に  $n$  回、線形方程式を解くことによって求められる。

ここで TDDFT では  $n$  ( $n>1$ )次の Kohn-Sham 行列  $\mathbf{F}^{(n)}$  は

$$\mathbf{F}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \mathbf{D}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) \cdot (2\mathbf{J} - \lambda\mathbf{K}) + (1 - \lambda)v_{xc}^{ab\dots n}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

である。ここで  $v_{xc}^{ab\dots n}$  は交換相関汎関数の高階微分を含む  $n$  次の交換相関ポテンシャルであり、 $\lambda$  は Hybrid 型汎関数における Hartree-Fock 交換積分の混合割合のパラメータである。TDHF の  $n$  次の Fock 行列とはこの 2 項が異なるのみである。しかしながら Hartree-Fock 交換積分は密

度行列に対して線形であるのに対して交換相関ポテンシャルは線形ではないので、最終的な応答量算出の式においては、汎関数の高階微分を含む TDDFT 特有の項が現れる。そこで特にこの汎関数の高階微分の実装を行うことを目的として、汎関数の高階微分を自動で導出し、コードにするプログラムの開発を行った。

### 【実装】

密度汎関数法に用いられる汎関数は煩雑であるが、足し算、掛け算、指数といった連続な初等関数の組み合わせのみで書かれている。例え相関汎関数である OP 相関汎関数[3]では

$$E_c^{OP} = \int \rho_\alpha \rho_\beta \frac{1.5214\beta_{\alpha\beta} + 0.5764}{\beta_{\alpha\beta}^4 + 1.1284\beta_{\alpha\beta}^3 + 0.3183\beta_{\alpha\beta}^2} d\mathbf{R}$$

$$\beta_{\alpha\beta} = q_{OP}^{\alpha\beta} \frac{\rho_\alpha^{1/3} \rho_\beta^{1/3} K_\alpha K_\beta}{\rho_\alpha^{1/3} K_\alpha + \rho_\beta^{1/3} K_\beta}, \quad E_x = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int K_\sigma d^3\mathbf{R}$$

となっており、用いられている関数の種類自体は限られている。

またこのような汎関数を計算する数値積分における電子密度は連続であるため（数値積分において原子核上の点は求積しない）、微分演算は基本的な微分を準備するだけで微分を行うことができる。そこでこのような初等関数に関する微分を処理し、交換相関汎関数の高階微分を求めるプログラムの実装を行う、自動実装プログラムの開発を行った。

さらに交換相関カーネルである、

$$[f_{xc}(\omega_a)]_{\kappa\lambda\mu\nu} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\lambda(\mathbf{r}) f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega_a) \chi_\mu(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}')$$

$$[g_{xc}(\omega_a)]_{\kappa\lambda\mu\nu\sigma\tau} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\lambda(\mathbf{r}) g_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega_a) \chi_\mu(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}') \chi_\sigma(\mathbf{r}'') \chi_\tau(\mathbf{r}'')$$

の計算では、高階の交換相関カーネルの計算となると交換相関汎関数が GGA 型であれば  $\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\beta\beta}, \gamma_{\alpha\beta}$  の 5 変数、meta-GGA 型であればさらに  $\tau_\alpha, \tau_\beta$  が加わった 7 変数の関数であるため、カーネルの階数が上がるごとに爆発的に項の数が増える。しかしながら今日のプログラムでは主流である部分積分による行列要素の求積法においては、その項は微分の階数に対して系統的に表れる。そこで交換相関カーネル項の導出、プログラムの実装を行う自動実装プログラムの開発も行った。自動実装プログラムの詳細、それによって実装された非線形応答量の計算結果は当日発表する。

[1] H. Sekino, Y. Maeda and M. Kamiya, Mol. Phys. **103**, 2183 (2005); M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, J. Chem. Phys. **122**, 234111 (2005); H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **126**, 014107 (2007)

[2] H. Sekino and R.J.Bartlett, J. Chem. Phys. **85**, 976 (1986)

[3] T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **110**, 10664 (1999)