

## 密度汎関数法における動的分極率算定

(豊技大院工<sup>1</sup>, 岐阜大地域<sup>2</sup>) ○徳永 将大<sup>1</sup>, 神谷 宗明<sup>2</sup>, 関野 秀男<sup>1</sup>

### 【序】

物質の非線形光学応答特性の定量算定にはその物質を構成する分子の非線形光学定数を算定しなければならない。分子の非線形光学定数の定量算定には多くの量子化学的手法が用いられ、小さな分子では電子相関の効果が重要であることもわかっている[1]。実際、非線形光学材料を構成する分子は空間的に大きなディメンジョンを占めるが、残念なことに現在巨大分子に対する量子化学計算の手法の主流である密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) は非線形光学定数の定性的算定すらできないことが明らかになっている。我々は長距離補正をほどこした DFT 法 (LC-DFT: Long Range Correction DFT) によってこの困難が解決されることを明らかにしてきた[2]。ほとんどの高精度量子化学計算は直流電場にたいする非線形応答によって求められているが、一般に非線形応答はレーザーのような有限の周波数を持つ光入力にたいする応答としてえられ、その非線形光学過程および入力光の周波数によって応答の大きさが変わる。

従って異なる非線形光学過程、異なる周波数の入力光に対して定量的な見積もりを与える第一原理計算法の開発がのぞましい。我々は Time-dependent Kohn-Sham DFT (TDDFT) に非線形応答理論を適用し、分子の動的な非線形光学物性算定を行う理論とそのプログラムの開発を行っている。本理論のゼロ周波数極限算定の理論と応用はすでに発表しているが[3]、有限周波数での結果について今回発表する。

### 【理論】

#### 1. 長距離間相互作用補正: LC 補正

密度汎関数理論を具体的な一電子方程式へと形式化した KS-DFT 法は、これまで多くの化学的モデルにおける諸物性の記述に成功してきた。特に、これまで問題とされていた光学物性量算定においても、長距離相互作用補正の適応により、一般の KS-DFT 法による過大評価を抑制する効果があることが報告されている。<sup>1,2</sup>

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad \{\sigma = \alpha, \beta\}$$

$$v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{J}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

有効ポテンシャル

交換相関ポテンシャル

LC 補正は、局所モデル近似による KS-DFT 法汎関数の長距離における振る舞いを補正するために、電子反発項をオペレータレベルで分割し、長距離における交換汎関数を HF 型交換積分で見積もる手法である。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{x}}^{\text{DFT}}[\rho] + E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\rho] + E_{\text{c}}^{\text{DFT}}[\rho]$$

短距離

長距離

#### 2. 分極率および超分極率

$\omega$  で振動する外部電場  $\varepsilon(\omega)$  の中で分子のモーメントは、下式のように展開される。

$$\mu(\varepsilon) = \mu_0 + \alpha(-\omega; \omega) \varepsilon_{\omega} + \dots + \frac{1}{2} \beta(-2\omega; \omega, \omega) \varepsilon_{\omega}^2 + \beta(-\omega; \omega, 0) \varepsilon_{\omega} \varepsilon_0 + \dots + \frac{1}{6} \gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \varepsilon_{\omega}^3 + \dots$$

ここで、 $\alpha$  を分極率、 $\beta$  および  $\gamma$  を第 1 超分極率および第 2 超分極率という。これらの分極率  $\alpha$  や超分極率  $\beta$  および  $\gamma$  についての特性を解析することで、その分子についての線形、非線形光学特性を調べることができる。

### 【計算】

*p*-nitroaniline 分子 (図 1) に対し、周波数を変化させた場合の動的分極率および超分極率を、HF 法、汎関数 BLYP による DFT 法と汎関数 BLYP を用いた LC-DFT 法による算定を行った。計算プログラムパッケージは gaussian09 を使用した。また、全ての計算における基底関数は aug-cc-pVDZ 基底を使用した。動的分極率および超分極率は TDDFT を用いて、 $\alpha(-\omega; \omega)$ 、 $\beta(-\omega; \omega, 0)$  (OR:Optical Rectification)を導出した。



Figure 1. *p*-nitroaniline 分子 ( $C_6H_6N_2O_2$ )

### 【結果】

動的分極率および超分極率の算定結果を図 2 に示す。

各手法によって計算された分極率がそれぞれ最小の励起エネルギーに対応する周波数で発散している。DFT 法では励起エネルギーを低く算出するため、それに伴い HF 法と比べて低い周波数から分極率が増加し始める。また、長距離補正を適応した LC-DFT 法を用いることで、DFT 法の結果よりも HF 法の結果と似通った結果となった。

このことから、動的分極率および超分極率は DFT の交換汎関数によって計算された短距離での交換ポテンシャルの寄与は小さく、長距離での交換ポテンシャルが大きく寄与することが分かった。

今後、超分極率  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  (SHG:Second Harmonic Generation) に対する結果も算出する。

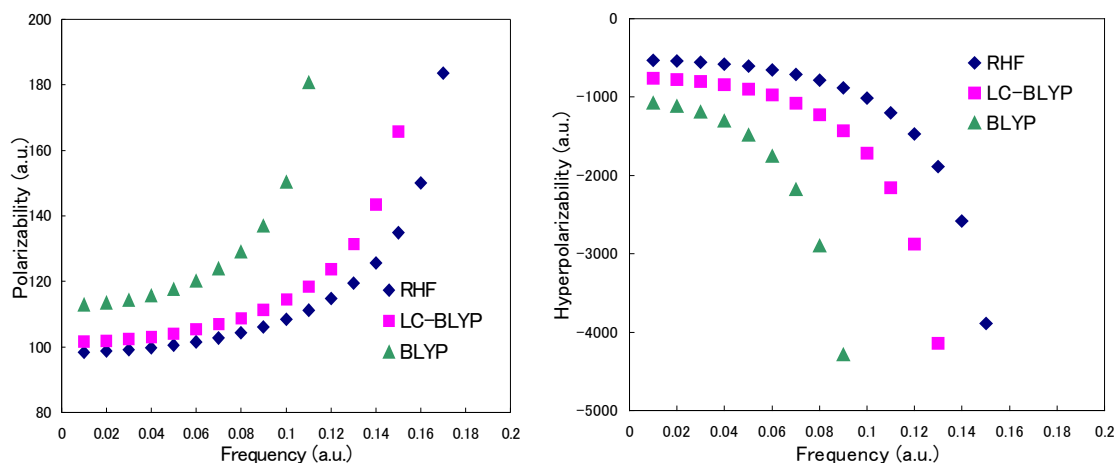


Figure 2. *p*-nitroaniline 分子における  $\alpha(-\omega; \omega)$  (左)と  $\beta(-\omega; \omega, 0)$  (右)

[1] H. Sekino and R. J. Bartlett, J.Chem.Phys. 98 (1993) 3022-3037

[2] H. Sekino, Y. Maeda, M. Kamiya, and K. Hirao J.Chem.Phys.126 (2007) 012107 1-6 ; B. Kirtman, Sean B. Alejandro R.-Solis, B. Champagne, H. Matsumoto and H. Sekino, J.Chem.Phys. 128 (2008) 114108; J.-W. Song, M. A. Watson, H. Sekino, and K. Hirao, J.Chem.Phys.109 (2009) 2012

[3] M. Kamiya, H Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, J.Chem.Phys. 122 (2005) 234111 1-10