

密度汎関数法による非線形光学応答量の計算

(岐阜大学¹, 豊技大院工², 理研・AICS³) 神谷宗明¹, 関野秀男², 中嶋隆人³

Nonlinear optical property calculations by the time-dependent density-functional method

(Gifu Univ.¹, Toyohashi Sci. Tech. Univ.², RIKEN AICS³)Muneaki Kamiya¹, Hideo Sekino² and Takahito Nakajima³

【序】

非線形光学材料の物質設計の指針として、分子の非線形光学定数の理論的予測は多くの興味を持たれている。理論的に非線形光学定数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。ここで時間依存密度汎関数法(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。特に長距離交換相互作用を補正した汎関数は TDDFT 法の問題である共役 π 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 TDDFT による入射光依存性を考慮した非線形応答量を計算するプログラムは数多くの項を含み非常に煩雑となるため、今日までそれほど多くは実装されておらず、非線形光学定数の理論計算の大きな妨げとなっている。そこで本発表では、交換相関ポテンシャル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、TDDFT 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電場に対する n 次の密度行列、 $D^{(1)}$, $D^{(2)}$, $D^{(3)}$ 等を用いることにより

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

として計算される[2]。更に $2n+1$ 則より $D^{(2n+1)}$ は n 次の時間依存 Kohn-Sham 方程式

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

を解くことによって求められる n 次の波動関数 $C^{(n)}$ から計算される。 n 次の Kohn-Sham 行列は一電子積分 $h_{pq}^{(1)}$ 、二電子積分 g_{pqrs} を用いて

$$F_{pq}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n) = \delta_{n0}h_{pq} + g_{pqrs}D_{rs}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)_{rs} + v_{xc,pq}^{(n)}(\omega_a, \omega_b, \dots, \omega_n)$$

と定義される。ここで $v_{xc}^{ab\dots n}$ は n 次の交換相関ポテンシャルであり、

$$v_{xc,pq}^a(\omega_a) = f_{xc,pqrs}(\omega_a) D_{rs}^a(\omega_a)$$

$$v_{xc,pq}^{ab}(\omega_a, \omega_b) = f_{xc,pqrs}(\omega_a + \omega_b) D_{rs}^{ab}(\omega_a, \omega_b) + g_{xc,pqrst}(\omega_a, \omega_b) D_{rs}^a(\omega_a) D_{tu}^b(\omega_b)$$

のように、交換相関汎関数の高階微分である交換相関カーネル f_{xc} , g_{xc} 等と n 次の電子密度より計算される。ここで時間依存 Hartree-Fock 方程式との違いはこの交換相関ポテンシャルであるが、これらの項は密度行列に対して非線形であるので、 $2n+1$ 則を適用したときに交換相関ポテンシャルに由来する煩雑な項を計算する必要があるが、すべての項を実装してあるプログラムは少ない[3]。そこでこれらの交換相関汎関数の高階微分項を自動で導出し、コードにするプログラムの開発を行った。

【実装】

交換相関カーネルは基底関数を用いた表現では、

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

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

と書ける。この積分計算はKohn-Sham行列に対する部分積分した表現[4]

$$F_{\mu\nu}^{XC\alpha} = \int \left[\frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \phi_\mu \phi_\nu + \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} \nabla \rho_\alpha + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \nabla \rho_\beta \right) \cdot \nabla (\phi_\mu \phi_\nu) \right] d\mathbf{r}$$

と同様の操作をすることにより、系統的に項を導出することができる。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を行った。次に、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。また微分演算は演算の性質上、もとの式と共通の項が生成される。そこでこれらの重複をなくすように最適化する自動実装プログラムの開発も行った。これらの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。

参考文献

[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] B. Jansik, P. Salek, D. Jonson, O. Vahtras and H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **122**, 054107 (2005); A. Ye and J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **125**, 234101 (2006); A. Ye, S. Patchkovskii and J. J. Autschbach, *J. Chem. Phys.* **127**, 074104 (2007)

[4] J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 557 (1994)