4P131

周波依存非線形光学応答に対する時間依存密度汎関数法の開発

（岐阜大地域[1],理研AICS[2], 豊橋技科大[3]）○神谷 宗明[1,2], 関野秀男[3], 中嶋 隆人[2]

Development of time-dependent density functional theory for frequency-dependent nonlinear optical response

(Gifu Univ.[1],RIKEN AICS[2], Toyohashi Sci. Tech. Univ.[3])
○Muneaki Kamiya[1,2], Hideo Sekino[3] and Takahito Nakajima[2]

【緒言】

非線形光学特性を持つ有機分子性結晶は高効率、デザインの自由度から光通信技術等への応用に向けて継続的に興味が持たれてきている。例えばπ共役系、電荷を有する化合物、二次元、三次元の超分子系などが高効率な NLO 効果を示す基本的な分子単位として提案されている。これらの光学特性を理論計算により定量的に再現するためには、電子相関、入射光の振動数依存性が正確に記述できることが特に重要である。非線形光学特性に予測する理論的手法として、時間依存密度汎関数法(TDDFT)を使った計算は、基底状態の Hartree-Fock 法と同等の計算コストで、交換相関汎関数により電子相関を取り込むことが可能なため、現実的な手法として期待されている。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、交換相関汎関数の高次微分由来の数多くの項を含むため実装が難しく、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の自動実装プログラムを開発することにより、すべての GGA 項を含む TDDFT による周波数依存非線形応答量を求めるプログラムの開発を行った。

【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１次、２次、３次の密度行列, $D^{(1)}$, $D^{(2)}$, $D^{(3)}$等を用いることにより

$$\alpha = -\mathrm{Tr}\left[\mathbf{D}^{(1)}\mathbf{H}^{(1)}\right],\ \beta = -\mathrm{Tr}\left[\mathbf{D}^{(2)}\mathbf{H}^{(1)}\right],\ \gamma = -\mathrm{Tr}\left[\mathbf{D}^{(3)}\mathbf{H}^{(1)}\right],\ \ldots.$$

として計算される[2]。これらは n 次の電子密度 $D^{(n)}$ の定義

$$D^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n) = C^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n)C^{(0)\dagger} + C^{(n-1)}(\omega_1,\ldots,\omega_{n-1})C^{(1)\dagger}(\omega_n) + \ldots + C^{(0)}C^{(n)\dagger}(\omega_1,\ldots,\omega_n)$$

や、n 次の時間依存 Kohn-Sham 方程式

$$\begin{aligned} &F^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n)C^{(0)} + F^{(n-1)}(\omega_1,\ldots,\omega_{n-1})C^{(1)}(\omega_n) + \ldots + F^{(0)}C^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n) \\ &= SC^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n)\varepsilon^{(0)} + \ldots + SC^{(0)}\varepsilon^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n) - (\omega_1 + \ldots + \omega_n)C^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n) \end{aligned}$$

と n 次の直交関係式

$$C^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n)SC^{(0)}+C^{(n-1)\dagger}(\omega_1,\ldots,\omega_{n-1})SC^{(1)}(\omega_n)+\ldots+C^{0\dagger}SC^{(n)}(\omega_1,\ldots,\omega_n)=0$$

より求められる n 次の波動関数 $C^n(\omega_1,\ldots,\omega_n)$ を用いて、$2n$+1 則, $2n$ 則や n+1 則から計算される。n 次の Kohn-Sham 行列 $F^n(\omega_1,\ldots,\omega_n)$ は一電子積分 $h_{pq}^{(1)}$、二電子積分 g_{pqrs} を用いて

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

と定義される。ここで $\upsilon_{xc}^{ab\mathrm{K}\,n}$ は n 次の交換相関ポテンシャルであり、交換相関カーネルは周波数に依存しないという断熱近似を用いると

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

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

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 Harree-Fock 方程式との違いはこれら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、2n 則を適用したときに

$$\beta^{TDDFT}(\omega_a;\omega_b,\omega_c)=\beta^{TDHF}(\omega_a;\omega_b,\omega_c)+Tr\left[g_{xc}D^a(\omega_a)D^b(\omega_b)D^c(\omega_c)\right]$$

$$\gamma^{TDDFT}(\omega_a;\omega_b,\omega_c,\omega_d)=\gamma^{TDHF}(\omega_a;\omega_b,\omega_c,\omega_d)$$
$$+P(bcd)Tr\left[g_{xc}D^a(\omega_a)D^b(\omega_b)D^{cd}(\omega_c,\omega_d)\right]+Tr\left[h_{xc}D^a(\omega_a)D^b(\omega_b)D^c(\omega_c)D^d(\omega_d)\right]$$

という、交換相関ポテンシャルに由来する項を計算する必要がある。n+1 則でも同様の項を計算する必要がある。これらの項は汎関数の高次微分を含む複雑な形をしており、GGA 汎関数のすべての項を実装してあるプログラムは少ない[3]。

そこで本研究では、これらの交換相関汎関数の高階微分項を自動で導出し、コードにする自動実装プログラムの開発を行い、領域分割(range-separated)ハイブリッド汎関数を含む様々な汎関数を用いて周波数依存超分極率、２次超分極率を計算するプログラムの開発を行った。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. Sałek, 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)