

## 2 成分相対論的時間依存密度汎関数法による 解析的励起エネルギー勾配の開発

(岐阜大・地域<sup>1</sup>, 理研・AICS<sup>2</sup>) ○神谷宗明<sup>1,2</sup>, 中嶋隆人<sup>2</sup>

### Analytical energy gradients in two-component relativistic time-dependent density functional theory

(Gifu Univ.<sup>1</sup>, RIKEN AICS<sup>2</sup>) ○Muneaki Kamiya<sup>1,2</sup> and Takahito Nakajima<sup>2</sup>

#### 【序】

近年、スピン-軌道相互作用に基づく高性能な光応答材料の開発が行われ、色素増感太陽電池や有機EL等様々な応用が期待されている。このような分子系における光化学反応や吸収発光スペクトルを理論的に詳細に理解するためには、スピン-軌道相互作用による状態分裂や交換交差を含む、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面についての知見が必要不可欠である。そこで電子相関と相対論効果、特にスピン軌道相互作用を考慮できる、高精度な励起エネルギー計算とその解析的エネルギー勾配計算ができる理論的手法が興味を持たれている。

相対論的時間依存密度汎関数法[1-3]は、比較的少ない計算コストで電子相関とスピン軌道相互作用を考慮することができる方法であり、重原子を含む分子の励起エネルギー計算等に近年適用されてきている[4]。しかしながら、励起状態の解析的エネルギー勾配プログラムは未だ報告されていない。そこで本研究では、2成分スピノルに基づいた2成分スピン軌道時間依存密度汎関数法(SOTDDFT)に、占有軌道から非占有軌道への励起のみを考えるTamm-Dancoff近似(TDA)を適用したSO-TDDFT/TDA法について新たに励起状態の解析的エネルギー勾配の開発を行った。

#### 【理論】

Tamm-Dancoff近似に基づくSO-TDDFT法において、励起エネルギー $\omega$ は

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \omega\mathbf{X}$$

を解くことにより求めることができる。軌道回転Hessian行列 $\mathbf{A}$ は $ij$ を占有スピノル、 $ab$ を非占有スピノルとして

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia|jb) - c_x(ij|ab) - c_x^{LR}(ij|ab)^{LR} + f_{ia,jb}^{xc}$$

と表される。添字LRは長距離交換補正汎関数を用いたときの長距離交換積分項である。このSO-TDDFT法ではスピンの $\alpha$ - $\beta$ 間の相互作用を取り扱うためにスピン反転励起を記述できるが、非相対論的極限の三重項状態の三重縮退等の正しい振る舞いを記述するためには交換相関カーネル $f^{xc}$ にNoncollinear的扱いが必要であることが報告されている[1-3]。Noncollinear法では閉殻を参照とした場合LDAに対する交換相関カーネルは電子密度 $\rho$ 、スピン電子密度 $s$ から定義される $\rho_1 = \rho + s$ 、 $\rho_2 = \rho - s$ とパウリ行列 $\sigma_x$ 、 $\sigma_y$ 、 $\sigma_z$ を用いて、

$$f_{pq,rs}^{xc} = \int d\mathbf{r}^3 \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_+^2} + \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_-^2} + 2 \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_+ \partial \rho_-} \right) (\psi_p^\dagger \psi_q) (\psi_r^\dagger \psi_s) \\ + \sum_{i=x,y,z} \int d\mathbf{r}^3 \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_+^2} + \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_-^2} - 2 \frac{\partial^2 \hat{E}_{xc}}{\partial \rho_+ \partial \rho_-} \right) (\psi_i^\dagger \sigma_i \psi_s) (\psi_p^\dagger \sigma_i \psi_q)$$

と表される。右辺はそれぞれ singlet、triplet 励起に相当し、スピンの  $\alpha$ - $\beta$ 間の相互作用を適切に取り扱うことができる。

次に SO-TDDFT/TDA 法による励起エネルギーの核座標微分では、非相対論的な CIS[5]、TDDFT[6] や TDDFT/TDA[7]の核座標微分と同様に、縮約一次密度行列  $\mathbf{P}$ 、エネルギー加重密度行列  $\mathbf{W}$ 、有効 2 粒子密度行列  $\mathbf{\Gamma}$ の原子軌道表示を用いて以下のように導出される。

$$\omega^\zeta = \sum_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^\zeta P_{\mu\nu} - \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^\zeta W_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} V_{\mu\nu}^{xc(\zeta)} P_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\kappa} (\mu\nu|\kappa\lambda)^\zeta \Gamma_{\mu\nu\lambda\kappa} + 4 \sum_{\mu\nu\lambda\kappa} f_{\mu\nu\lambda\kappa}^{xc(\zeta)} X_{\mu\nu\sigma} X_{\lambda\kappa\sigma'}$$

一次縮約密度行列  $\mathbf{P}$  は  $\mathbf{P}=\mathbf{T}+\mathbf{Z}$  のように対角成分  $\mathbf{T}$  と非対角成分  $\mathbf{Z}$  からなり、対角成分  $\mathbf{T}$  は

$$T_{ab} = \sum_i X_{ia}^* X_{ib}, \quad T_{ij} = -\sum_a X_{ia} X_{jb}^*$$

非対角成分は通常 Z-vector 方程式と呼ばれる Coupled Perturbed Kohn-Sham 方程式

$$(\varepsilon_a - \varepsilon_i) Z_{ia} + H_{ia\sigma}^+ [\mathbf{Z}] = -2 \sum_b X_{ib} \bar{H}_{ab}^* [\mathbf{X}] + 2 \sum_j X_{ja} \bar{H}_{ji}^* [\mathbf{X}] - H_{ia}^+ [\mathbf{T}] - 2 \sum_{jb, kc} g_{ia, jb, kc}^{xc} X_{jb} X_{kc}$$

を解くことにより与えられる。ここで右辺の  $g_{ia, jb, kc}^{xc}$  は 2 次の交換相関カーネルで、交換相関汎関数の 3 次偏微分に関する項を含む。閉殻を参照とした Noncollinear LDA では

$$g_{pq,rs,tu}^{xc} = \frac{1}{8} \left( \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^3} + \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_-^3} + 3 \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^2 \partial \rho_-} + 3 \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+ \partial \rho_-^2} \right) (\psi_p^\dagger \psi_q) (\psi_r^\dagger \psi_s) (\psi_t^\dagger \psi_u) \\ + \frac{1}{8} \left( \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^3} + \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_-^3} - \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+^2 \partial \rho_-} - \frac{\partial^3 E_{xc}}{\partial \rho_+ \partial \rho_-^2} \right) \mathcal{P}(pq/rs/tu) \left\{ (\psi_p^\dagger \psi_q) \sum_{i=x,y,z} (\psi_r^\dagger \sigma_i \psi_s) (\psi_t^\dagger \sigma_i \psi_u) \right\}$$

と導出される。一次の交換相関カーネル  $f^{xc}$  同様、singlet、triplet 励起の微分に相当する項が表れている。これらの項は GGA、meta-GGA 汎関数についても同様に導出される。

本発表では上式に基づく SO-TDDFT/TDA 法の励起エネルギーの核座標微分を NTChem2013[8]に実装した。多くの項があり煩雑な GGA に対する 2 次の交換相関カーネルは、交換相関汎関数の自動実装プログラム[8]を相対論用に変更を加えることで自動実装を行った。実装の詳細、分子系における計算結果は当日発表する。

#### 【参考文献】

- [1] F. Wang, *et al.*, J. Chem. Phys. **122** 204103 (2005), [2] J. Gao, *et al.* J. Chem. Phys. **123** 054102 (2005), [3] R. Bast, *et al.* Int. J. Quantum Chem. **109** 2091 (2009), [4] Y. Imamura, M. Kamiya and T. Nakajima, Chem. Phys. Lett. **635** 152 (2015), [5] J. B. Foresman, *et al.* J. Phys. Chem. **96** 135 (1992), [6] F. Furche and R. Ahlrichs, J. Chem Phys. **117** 7433 (2002), [7] T. Petrenko, *et al.*, J. Chem. Phys. **134** 054116 (2011) [8] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, and Y. Nakatsuka, Int. J. Quant. Chem. **115**, 3 (2015).