

## 相対論的時間依存密度汎関数法による物性量計算

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

### Relativistic time-dependent density-functional theory for molecular properties

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

#### 【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。特に近年スピン-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様々な応用が期待されている。重原子を含むような分子系に対して、理論的に非線形光学定数を高精度に計算するためには、スピン-軌道相互作用に加え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。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(SO-TDDFT)[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 SO-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、SO-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】

相対論的2成分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、非相対論的時間依存密度汎関数法同様に、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

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

として計算される[2]。ここで Picture change 効果は無視するとする。更に  $2n+1$  則より  $D^{(2n+1)}$  は n 次の時間依存 Kohn-Sham 方程式

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

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 SO-Kohn-Sham 行列は一電子積分  $h_{pq}^{(1)}$ 、二電子積分  $g_{pqrs}$  を用いて

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

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による三重項の効果を記述できるが、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  $f_{xc}$ ,  $g_{xc}$  等に Noncollinear 的扱いが必要であることが報告されている[1-3]。Noncollinear 法において、閉殻を参照とした場合 LDA に対する交換相関カーネル  $f_{ia,jb}^{xc}$  は電子密度  $\rho$ 、スピン電子密度  $s$  から定義される  $\rho_\uparrow = \rho + s$ ,  $\rho_\downarrow = \rho - s$  とパウリ行列  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  を用いて、

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

と表される[1,2]。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。GGA においてはこれらに加え電子密度の一次微分  $\nabla \rho$  に関する項がそれぞれの励起に追加される。

さらに 2 次の交換相関カーネル  $g_{ia,jb,kc}^{xc}$  は、交換相関汎関数の 3 次偏微分に関係する項を含む。

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 法による静的、動的分極率、そしてさまざまなプロセスの超分極率を 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] A. Devarajan, *et al.* J. Autschbach J. Chem. Phys. **130** 194102 (2009)
- [6] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, and Y. Nakatsuka, Int. J. Quant. Chem. **115**, 3 (2015).