

非共線的な交換相関項を用いた2成分時間依存密度汎関数理論の開発

¹早大先進理工, ²早大理工研, ³JST-CREST, ⁴京大ESICB

○平賀健太¹, 五十幡康弘², 中井浩巳¹⁻⁴

Development of two-component time-dependent density functional theory with noncollinear exchange-correlation terms

○Kenta Hiraga¹, Yasuhiro Ikabata², Hiromi Nakai¹⁻⁴

¹Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan

²Department of Chemistry and Biochemistry, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

³CREST, Japan Science and Technology Agency, Japan

⁴Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

【Abstract】

Two-component relativistic quantum chemistry based on the infinite-order Douglas-Kroll-Hess (IODKH) method has been developed in our laboratory. The relativistic effects in the ground state are incorporated as accurately as the four-component method. In this study, the relativistic treatment based on the IODKH method is extended to the excited state. Time-dependent density functional theory, which is frequently used to calculate excited states, is implemented based on the formulation depending on noncollinear spin density. The present implementation computes the spin-orbit interaction unperturbatively, which is an appropriate approach for photochemical phenomena such as phosphorescence of heavy-atom containing systems.

【序】

重原子を含む系を対象とした量子化学計算では、相対論効果の考慮が不可欠となる。相対論効果はスピン非依存効果とスピン依存効果に大別される。後者において最も重要な項はスピン-軌道 (SO) 相互作用であり、吸収スペクトルにおけるピークの分裂、スピン禁制の電子遷移、項間交差を経由する励起失活過程などに影響する。そのため、重原子系の励起状態計算では SO 相互作用を適切に考慮した手法が必要である。

当研究室ではこれまで無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法^[1,2]に基づく 2 成分相対論的量子化学の開発に取り組み、基底状態に対して 4 成分法と同等の精度で相対論効果を考慮した計算が可能となった^[2-4]。本研究では IODKH 法による取り扱いを励起状態計算に拡張する。計算精度と計算コストのバランスの良さから広く用いられる時間依存密度汎関数理論 (TDDFT) を、非共線的なスピン密度に依存した表式に基づいて実装する。これにより、SO 相互作用が非摂動的に考慮され、重原子系における燐光などの光化学現象に適した計算手法となる。

【理論】

スピン依存相対論効果を取り込むためには、 α スピンと β スピンの混成・回転を記述する必要がある。本研究では、あらゆる対称性を課さない一般化密度汎関数理論 (GDFT) に基づいて 2 成分スピノル φ を以下のように表す。

$$\varphi_p = \sum_{\mu} C_{\mu p}^{\alpha} \chi_{\mu}^{\alpha} + \sum_{\mu} C_{\mu p}^{\beta} \chi_{\mu}^{\beta} \quad (1)$$

ここで C は複素数のスピノル係数、 χ は基底関数、 α 、 β はスピン関数である。スピノ

ル係数は基底状態計算で決定される。TDDFT による励起状態計算では、以下の固有値方程式を解き励起エネルギー ω を求める。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$A_{ai,bj} = \delta_{ab}\delta_{ij}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + K_{ai,bj}, \quad B_{ai,bj} = K_{ai,jb} \quad (3)$$

i, j は占有スピノル、 a, b は仮想スピノルを表す。 ε はスピノルエネルギーである。 K はカップリング行列と呼ばれ、閉殻系における局所密度近似において非共線的な式は

$$K_{pq,rs} = \left(\varphi_p \varphi_q \left| \frac{1}{\mathbf{r} - \mathbf{r}'} \right| \varphi_s \varphi_r \right) + \left(\varphi_p \varphi_q \left| \left(\frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_+^2} + \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_-^2} + 2 \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_+ \delta \rho_-} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right| \varphi_s \varphi_r \right) \\ + \sum_{k=x,y,z} \left(\varphi_p \sigma_k \varphi_q \left| \left(\frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_+^2} + \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_-^2} - 2 \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho_+ \delta \rho_-} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right| \varphi_s \sigma_k \varphi_r \right) \quad (4)$$

となる^[5-7]。第2, 3項の代わりに Hartree-Fock 交換を用いることで、時間依存 Hartree-Fock (TDHF) 法となる。 p, q, r, s は任意のスピノルを表す。 σ は Pauli 行列である。上向きスピン密度 ρ_+ は基底状態における全電子密度 ρ とスピン密度 s の和、下向きスピン密度 ρ_- は ρ と s の差として計算される。SO 相互作用は第3項によって取り込まれる。

【結果・考察】

希ガス原子の np 軌道から $(n+1)s$ 軌道 ($n = 3-5$) への Rydberg 励起エネルギーを Table 1 に示す。 J は全角運動量である。各原子において励起エネルギーの低い3つが三重項励起、残りの1つが一重項励起に相当する。SO 相互作用を考慮した計算では、三重項状態の縮退が解け、一重項励起エネルギーが増加した。各励起状態間のエネルギー分裂幅は TDHF の方が TDDFT よりも大きい傾向にある。三重項の分裂幅は、Ar, Kr, Xe の順に大きくなる傾向が実験的に明らかとなっており、TDHF、

Table 1. $np \rightarrow (n+1)s$ ($n = 3-5$) excitation energies of noble gas atoms (in eV). The IODKH Hamiltonian and Sapporo(-DKH3)-DZP-2012+diffuse+Rydberg(2s) basis sets were used. The SVWN functional was employed for TDDFT.

Atom	J	TDHF		TDDFT		Expt. ^[8]
		w/o SO	w/ SO	w/o SO	w/ SO	
Ar	2	11.84	11.77	10.03	9.96	11.55
	1	11.84	11.88	10.03	10.01	11.62
	0	11.84	12.11	10.03	10.04	11.72
Kr	1	12.18	12.22	10.10	10.19	11.83
	2	10.18	9.93	8.90	8.68	9.92
	1	10.18	10.29	8.90	8.78	10.03
Xe	0	10.18	10.84	8.90	9.40	10.56
	1	10.54	10.95	9.00	9.43	10.64
	2	8.66	8.22	7.81	7.40	8.32
	1	8.66	8.58	7.81	7.51	8.44
	0	8.66	9.41	7.81	8.30	9.45
	1	9.03	9.55	7.92	8.31	9.57

TDDFT による計算結果も同様の傾向を示した。SO 相互作用が反映された励起エネルギーの計算値は、TDHF では実験値と同程度 (平均絶対誤差 0.20 eV) であり、TDDFT では過小評価 (同 1.30 eV) している。これは、Rydberg 励起の計算精度が交換項の漸近的挙動に左右されるためである。今後、TDDFT の実装を一般化勾配近似汎関数を長距離補正した混成汎関数に拡張することで、妥当な精度で計算できると期待される。

【参考文献】

- [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, **461**, 327 (2008). [3] M. Nakano, J. Seino, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **675**, 137 (2017). [4] T. Oyama, Y. Ikabata, J. Seino, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **680**, 37 (2017). [5] F. Wang and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **121**, 24 (2004). [6] J. Gao, W. Zou, W. Liu, Y. Xiao, D. Peng, B. Song, and C. Liu, *J. Chem. Phys.*, **123**, 054102 (2005). [7] D. Peng, W. Zou, and W. Liu, *J. Chem. Phys.*, **123**, 144101 (2005). [8] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards Circular 467 (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1949, 1952, 1958).