

非共線性を考慮した相対論的時間依存密度汎関数法の開発

¹岐阜大・地域, ²理研・AICS

○神谷宗明^{1,2}, 中嶋隆人²

Development of relativistic time-dependent density-functional theory including noncollinear magnetism

○Muneaki Kamiya¹, Takahito Nakajima²

¹ Faculty of Regional Studies, Gifu University, Japan

² RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Japan

【Abstract】 In this research, we present the two-component relativistic time-dependent density functional theory (TDDFT) for the description of the electronic excitations of a noncollinear reference defined via spin-orbit Kohn-Sham density functional methods. In this method, noncollinear excited states can be described by using generalized variables defined by electron density and non-collinear magnetization density vectors instead of spin densities. The approach has been implemented in the NTChem program package. The matrix elements of the noncollinear exchange-correlation kernel have been derived and implemented into efficient computer codes with the aid of a newly-developed computerized symbolic algebra system. The two-component relativistic TDDFT with spin-orbit interactions was successfully applied to the calculation of the excitation spectra of several molecules containing heavy atoms.

【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。また磁性材料やスピントロニクス材料の基礎として、様々なスピン現象も注目されている。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ができる理論的手法に興味を持たれている。相対論的時間依存密度汎関数法[1]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。しかしながら、それらほとんどが基底状態の閉殻である系に限られており、スピン現象を記述する開殻系の励起状態に対してはほとんど適用されていない。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、非共線性を考慮した相対論的時間依存密度汎関数法の導出、並列実装を行った

【理論】 2成分スピン軌道時間依存密度汎関数法において、励起エネルギー ω は

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

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

$$A_{ai,bj} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ai|jb) - c_x (ab|ji) - c_x^{\text{lr}} (ab|ji)^{\text{lr}} + f_{ai,bj}^{\text{xc}}$$

$$B_{ai,bj} = (ai|bj) - c_x (aj|bi) - c_x^{\text{lr}} (aj|bi)^{\text{lr}} + f_{ai,bj}^{\text{xc}}$$

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り、 f_{xc} は交換相関カーネルである。スピン - 軌道相互作用を考慮した場合、スピン角運動量 S_z はよい量子数ではないため、密度汎関数法での基本変数としてスピン密度の代わりに、電子密度とスピン磁化密度ベクトル $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ を用いて

$$\rho_+ = \frac{1}{2}(\rho + s), \quad \rho_- = \frac{1}{2}(\rho - s)$$

を基本変数として定義する。ここで差電子密度 s は $s = \sqrt{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}$ と定義される。

これを用いると LDA 交換相関カーネルは

$$f_{ts,pq}^{\text{xc}} = \int d\tau (\psi_t^+ \psi_s) \left[\psi_p^+ \left(\frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho^2} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho \delta s} \frac{\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{s} \right) \psi_q \right]$$

$$+ \sum_{i=x,y,z} \int d\tau (\psi_t^+ \sigma_i \psi_s) \left[\psi_p^+ \frac{m_x}{s} \left(\frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho \delta s} + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta s^2} \frac{\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{s} - \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta s} \frac{\mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{s^2} \right) \psi_q \right]$$

$$+ \sum_{i=x,y,z} \int d\tau (\psi_t^+ \sigma_i \psi_s) (\psi_p^+ \sigma_i \psi_q) \frac{1}{s} \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta s}$$

のように定義できる。実装では非相対論の場合と同様に試行ベクトルを用いた積分変換のいらぬ直接法に実装するため、この式は試行ベクトル行列積として

$$f_{ts,pq}^{\text{xc}} = \int d\tau (\psi_t^+ \psi_s) \left[\frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho^2} \rho^a + \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho \delta s} \frac{1}{s} \left(\sum_i m_i m_i^a \right) \right] + \sum_{i=x,y,z} \int d\tau (\psi_t^+ \sigma_i \psi_s) \frac{m_i^a}{s} \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta s}$$

$$+ \sum_{i=x,y,z} \int d\tau (\psi_t^+ \sigma_i \psi_s) \frac{m_i}{s} \left\{ \rho^a \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta \rho \delta s} + \frac{1}{s} \left(\sum_j m_j m_j^a \right) \left(\frac{\delta^2 E_{\text{xc}}}{\delta s^2} - \frac{1}{s} \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta s} \right) \right\}$$

のようにすることで Kohn-Sham 行列と同等のコストで効率的に計算することができる。本発表では上式に基づく SO-TDDFT/TDA 法を NTChem2013[2]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 Scalmani[3]らの定義を採用し、交換相関汎関数の自動実装プログラム[4]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); J. Gao, *et al.* *J. Chem. Phys.* **123** 054102 (2005); R. Bast, *et al.* *Int. J. Quantum Chem.* **109** 2091 (2009).
- [2] T. Nakajima, *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 3 (2015).
- [3] G. Scalmani and M. J. Frisch, *J Chem. Thoery Comput.* **8** 2193 (2012); F. Egidi *et al.* *J Chem. Thoery Comput.* **13** 2591 (2017)
- [4] M. Kamiya and T. Nakajima, *Frontiers of Quantum Chemistry*