

時間依存 Kohn-Sham 方程式の実時間発展形式を用いた 光誘起電子-原子核ダイナミクスの解析

(物材機構*, NEC 基礎研**) ○大野隆央*, 館山佳尚*, 小山紀久*, 宮本良之**

[序] 時間依存密度汎関数理論 (TDDFT)[1] をベースにした計算はこの 10 年の間に急速に普及してきた。しかしそのほとんどは、振動外場に対する線形応答を仮定して振動数 (ω) ドメインで定式化された Linear Response(LR)-TDDFT を用いて分子の光吸収スペクトルや振動子強度を計算するというものであった。

これとは別に TDDFT をそのまま時間 (t) ドメインで扱おうという流れも最近増えつつある。この Real-Time Propagation(RTP)-TDDFT は励起スペクトルに対する beyond linear response に向けた応用に加えて、光励起により引き起こされる電子-原子核ダイナミクスの解析への応用という面でも大変期待されている。これは近年のフェムト秒パルスレーザー技術の進歩により超高速光化学反応のその場観察が可能となったため、それと直接比較可能な理論的シミュレーションのニーズが高まってきていることが挙げられる。しかし、電子状態の時間発展は通常の方法ではフェムト秒程度で数値的不安定に陥りやすく、ピコ秒スケールを要する原子核ダイナミクスとの組み合わせが難しいという問題があった。また光励起初期状態をどのようにして準備するかという問題も存在する。前者の問題については近年 split-operator 法の発展形を用いた手法が提案され、ピコ秒スケールまで安定なシミュレーションが可能となった [2]。また後者に対しては、基底状態の Kohn-Sham 軌道を組み合わせて、Franck-Condon 励起状態の電子密度を近似的に準備する方法がそれほど悪い近似ではないことが最近示された [3]。本講演ではこの RTP-TDDFT の手法論を紹介すると共に、固体ベンゼンの光誘起リング開裂に対するその適用について報告する。

[計算手法] RTP-TDDFT の電子状態の時間発展は次のような定式に基づいて行われる。

$$i\frac{\partial\phi_j(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \hat{H}_{KS}(t)\phi_j(\mathbf{r},t), \quad n(\mathbf{r},t) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r},t)|^2$$

$$\phi_j(\mathbf{r},t+\Delta t) = \hat{U}(t+\Delta t,t)\phi_j(\mathbf{r},t), \quad \hat{U}(t+\Delta,t) = \hat{T} \left[\exp \left(-i \int_t^{t+\Delta t} \hat{H}_{KS}(s) ds \right) \right]$$

$$\hat{H}_{KS}(t) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}',t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{xc}[n](\mathbf{r},t) + \sum_J \hat{V}_{PS}^J(\mathbf{r}-\mathbf{R}_J) + v_{ext}(\mathbf{r},t)$$

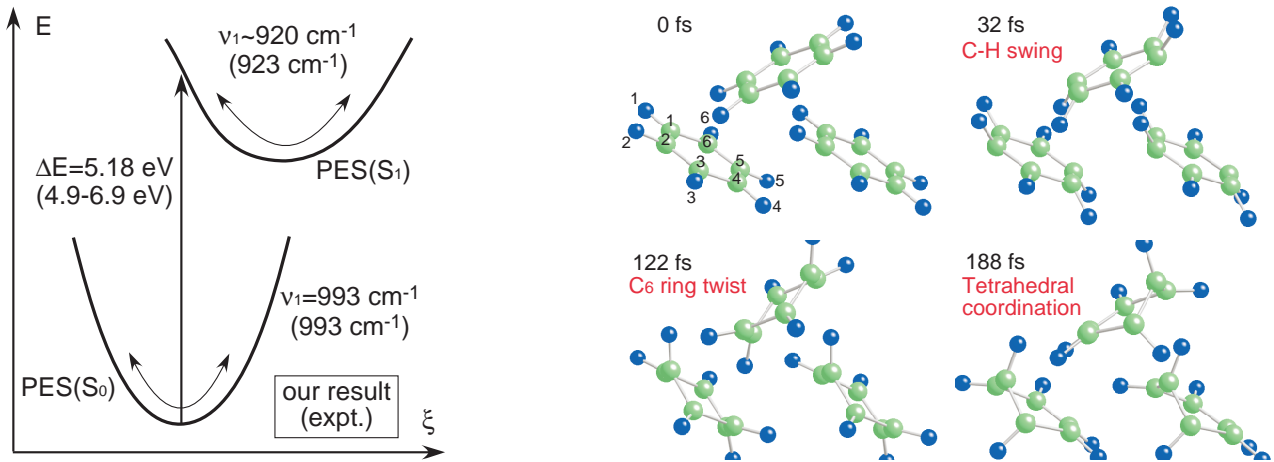
ここで ϕ_j は Kohn-Sham 軌道、 n は電子密度、 \hat{H}_{KS} は Kohn-Sham ハミルトニアンを表す。 ϕ_j は 1 行目の時間依存 Kohn-Sham(TD-KS) 方程式に従い時間発展する。実際には時間発展演算子 $\hat{U}(t+\Delta,t)$ を用いる。この \hat{U} の部分に拡張型の split-operator 法を適用することにより、数値安定性が格段の向上が得られた [2]。一方交換相関核については従来通り断熱近似を採用した。原子核については、古典的に扱うことにより次のような Newton 的な方程式に従って

時間発展を行っている。(M_I, Z_I は I 番目の原子核の質量と電荷を表す。)

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I(t)}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_I} \left[V_{ext}^I(\mathbf{R}_I, t) + \sum_j \langle \phi_j(\mathbf{r}, t) | \hat{V}_{PS}^I(\mathbf{R}_I - \mathbf{r}) | \phi_j(\mathbf{r}, t) \rangle + \sum_{J(\neq I)} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right]$$

[結果と考察] まず左の図はベンゼン分子 (ガス) の基底状態 (S_0) と一重項第一励起状態 (S_1) のポテンシャルエネルギー面 (PES) の概略を示している。本計算では S_1 の Franck-Condon 状態を二重縮退 e_{1g} 軌道 (HOMO) から二重縮退 e_{2u} 軌道 (LUMO) への平均的な電子励起として取り扱っている。この状態と基底状態のエネルギー差、つまり垂直励起エネルギーは 5.18eV と計算され、実験値とそんなに外れていない結果となった。更に S_0, S_1 状態における A_{1g} C_6 -ring breathing mode の振動数を計算した所、(S_0 はダイナミカル行列から、 S_1 は RTP-TDDFT ダイナミクスから計算) 993, 933 cm^{-1} と実験値とかなり近い値が得られた。これらの結果は今回の Franck-Condon 励起状態の近似が悪くないことを示している [3]。

右の図は RTP-TDDFT シミュレーションにより得られた、固体ベンゼン (phase III, 28.6 GPa) の S_1 励起ダイナミクスのスナップショットを示している。ここでは 0 fs (フェムト秒) に Franck-Condon 励起が起こったと仮定している。これによると C_6 -ring breathing の一周期 (~ 35 fs) の後、まず C-H swing が起こり、その後 C_6 -ring の twist が成長してくることが分かる。これは A_{1g} mode から B_{2g} out-of-plane mode への移行を示唆している。そして 190 fs 付近で最初の正四面体的な配位が観測される。この時にはバンドギャップもかなり小さくなってラジカル的な状態が実現しており、 C_6 -ring 開裂による sp^3 結合を持つ別の構造への転移の seed と見なすことができるだろうと考えられる。



[1] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).

[2] O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B **59**, 2579 (1999).

[3] Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, and Y. Miyamoto, to be submitted.