

TDDFT の実時間発展形式を用いた分子系の 光励起状態の電子-核ダイナミクス

(物材機構^{*}, 東大生産研^{**}, NEC 基礎・環境研^{***})

○ 館山佳尚^{*}, 小山紀久^{*,**}, 大野隆央^{*,**}, 宮本良之^{***}

[序] 光誘起構造相転移 / 化学反応は今日最も注目を浴びている分野の一つである。フェムト秒レーザーパルスによるポンプ・プローブ技術の急速な発展により、電子励起状態における原子核の過渡的な振動スペクトルが 10 フェムト秒程度の分解能で得られるようになってきた。しかし電子励起状態における原子核の運動は必ずしも基底状態の知見ですべて理解できるわけではなく、個々の原子核の動きを同定することは今なお困難な状況にある。構造変化に伴い電子状態も刻一刻と変化しており、そのような電子励起状態における超高速電子-原子核ダイナミクスを精度よく記述できる計算手法・技術の発展が待たれている。

その一つの有効な候補が時間依存密度汎関数理論 (TDDFT)[1] の実時間発展形式である。TDDFT をベースにした計算は量子化学の分野でこの 10 年の間に急速に普及してきた。しかしその中心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線形応答 (Linear Response:LR)-TDDFT であることを指摘したい [2]。その利用のほとんどがある与えられた構造に対する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る。

我々が開発に取り組んでいる実時間発展形式 (Real-Time Propagation:RTP) の TDDFT は、この量子化学においてポピュラーな LR-TDDFT とは全く別の考え方-オリジナルの TDDFT をそのまま時間 (t) ドメインで扱う-に基づいている。この RTP-TDDFT は定式上電子及び原子核の時間発展を直接扱うため、ダイナミクスの解析に対し十分な優位性を持っている。本講演では電子-原子核ダイナミクスに向けて我々が開発・導入した RTP-TDDFT ベースの手法・技術について紹介し、さらに固体ベンゼンの光誘起環開裂への適用による実証計算について報告する [3]。

[計算手法] 我々のターゲットは光励起状態の電子-原子核ダイナミクスなので、まず電子及び原子核の時間発展方程式を導出する必要がある。これについては多成分 RTP-TDDFT 形式を出発点とし、さらに Ehrenfest 近似を用いることにより次のような方程式を得る [3]。

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

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

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

ここで 1 行目が電子に対する TD Kohn-Sham(KS) 方程式、3 行目が原子核に対する TD-KS 方程式の最終形式である。 ϕ_j は電子の Kohn-Sham 軌道、 n は電子密度を表す。今回は原子核

を古典的な点電荷として近似したので、 \mathbf{R}_I は原子核の位置に対応する。原子核 TD-KS 方程式は今回利用した近似によって結局ニュートン方程式と同じ形を持つことになった。しかしこれらの両 TD-KS 方程式は同時に解くべき式であることを指摘しておく。

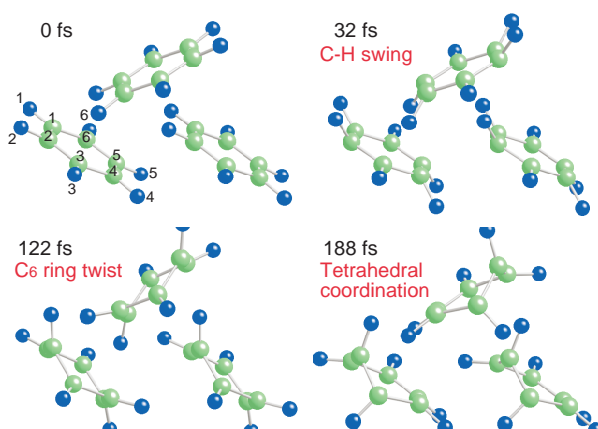
次に時間発展について考える必要がある。原子核は通常の古典粒子としての時間発展手法を用いれば済むが、電子については時間発展演算子 $\hat{U}(t + \Delta, t)$ を用いて $\phi_j(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \hat{U}(t + \Delta t, t) \phi_j(\mathbf{r}, t)$ の形で解いて行く必要がある。この電子状態の時間発展は通常の方法ではフェムト秒程度で数値的不安定に陥りやすく、動いている原子核に応答しながらしかもピコ秒スケールのダイナミクスを行うというのはかなり難しい問題となっている。これについては近年提案された拡張型の split-operator 法を用いた時間発展手法を採用することにより [4]、ピコ秒スケールまで安定なシミュレーションが実行可能となった。

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。これについては基底状態の 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を採用した [3]。以下の実証計算においてこの近似が悪い近似ではないことが示された [4]。

このように電子-核ダイナミクスを直接観測に向けた幾つかの新技术を用いる一方で、交換相関核については従来通り adiabatic LDA を採用しており、また非断熱遷移についても現状では不十分な記述しかできない状況となっている。これらについては今後の課題である。

[結果と考察] 分子及び固体ベンゼンに対して上記手法を適用し、分子振動数や電子・核の時間発展について解析を行った。その中で特筆すべきなのは低圧下での固体ベンゼン S_1 励起状態の分子振動数である。低圧ゆえにまだ分子性をほぼ残していることから分子に関する実験と比較ができ、我々の計算が S_1 励起状態における分子振動数をほぼ再現していることがわかった(下表)。また下図は原子核の時間発展のスナップショットを表した物であり、確かに ν_4 , ν_{16} モードに深く関連する C-H swing, C_6 -ring twist を直接観測することができた。これらのモードがこの光誘起相転移のキーとなっていることが最終的に明らかになった。

This work (solid at 2.4 GPa)	Expt. (molecule)
930	923 (ν_1)
497	515 (ν_{11}), 525 (ν_6)
358	365 (ν_4)
214	238 (ν_{16})
55 (phonon)	



- [1] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
 [2] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **76**, 1212 (1996).
 [3] O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B **59**, 2579 (1999).
 [4] Y. Tateyama, N. Oyama, T. Ohno, and Y. Miyamoto, J. Chem. Phys. **124**, 124507 (2006).