

(早大先進理工) ○赤間 知子、中井 浩巳

a.tomo__s-b_l-r@suou.waseda.jp

【緒言】 時間依存 Hartree-Fock 法及び時間依存密度汎関数理論(TDHF/TDDFT)は、時間変化する外場を考慮することによって、電子励起や光学応答などを記述する方法である。特に TDDFT は、励起状態を取り扱う量子化学計算の中では比較的少ない計算コストで定量的に励起エネルギーを計算できるため、広く用いられている。現在、一般的に行われている TDHF/TDDFT 計算では、励起配置を考慮して固有値問題に帰着させ、これを解くことにより励起エネルギーを求めている。別の方法として、実際に時間発展を行い TDHF または TD Kohn-Sham (KS)方程式を数値的に解くという方法がある[1]が、分子系に対する適用例は少ない。従来の TDHF/TDDFT では外場によらず励起エネルギーを求めるのに対して、実時間発展(RT) TDHF/TDDFT は様々な外場による系の励起の違いを評価したり、外場の存在下での電子状態の実時間変化を追うことができると考えられる。そこで、本研究では、RT-TDHF/TDDFT の精査を行うことを目的として、まずこの方法を実装し、外場など種々の条件を変えた場合に得られる結果について検証を行う。

【理論・方法】 時間に依存した Schrödinger 方程式から、TDHF または TDKS 方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(\mathbf{r},t) = \hat{F}\psi_i(\mathbf{r},t) \quad (1)$$

が導かれる。ここで、 $\psi_i(\mathbf{r},t)$ は分子軌道または KS 軌道、 \hat{F} は Fock 演算子である。RT-TDHF/TDDFT では式(1)の微分方程式を数値的に積分する、すなわち時間発展させることにより解く。本研究では、式(1)から得られる密度行列 \mathbf{D} についての運動方程式

$$i\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] \quad (2)$$

に関して、時間発展を行った。ここで \mathbf{F} は系と外場の相互作用を含む Fock 行列、 $[\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)]$ は $\mathbf{F}(t)$ と $\mathbf{D}(t)$ の交換関係を表す。式(2)を数値積分して解くことにより、各時刻での密度行列 $\mathbf{D}(t)$ を求めることができる。 $\mathbf{D}(t)$ を用いて各時刻の分極ベクトル $\mathbf{P}(t) = -\sum_j \langle \phi_j | \hat{\mathbf{r}} | \phi_j \rangle D_{ij}(t)$ が計算され、 $\mathbf{P}(t)$ の

Fourier 変換(FT)により励起スペクトルが得られる。本研究では RT-TDHF 法を量子化学計算パッケージ GAMESS に実装した。数値積分法としては 4 次の Runge-Kutta 法を、外場と系の相互作用の記述には双極子近似を用いた。

【結果・考察】 実装した RT-TDHF 法のプログラムを用いて、ホルムアルデヒド分子 CH_2O の計算を行った。外場に特定の周波数($\omega_0 = 10$ 及び 315 eV)近傍の電場を用いて、シミュレーションを $-10 \sim 160$ fs まで時間刻み 0.5 as で行った。この結果を $0 \sim 160$ fs で FT して得られた励起スペクトルを図 1 に示す。いずれの場合も、電場に対応したエネルギーの励起のピークのみが現れた。このことから、RT-TDHF 計算では、特定の波長の光を照射した時に起こる励起現象に対応する結果を得られることがわかった。発表時には、 $\mathbf{P}(t)$ の短時間 FT より得られる電子励起状態のダイナミクスについても報告する。

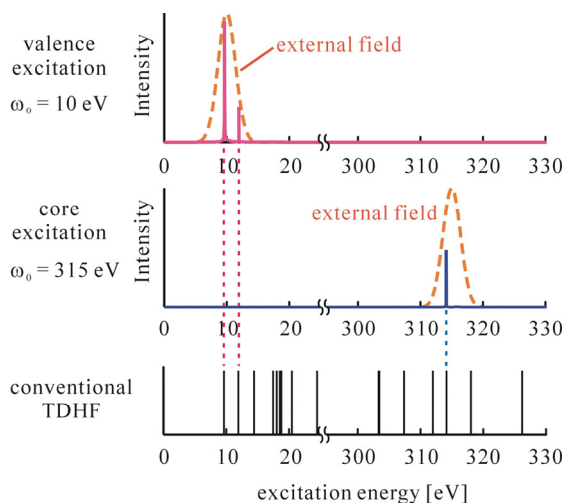


Fig. 1. Excitation spectra obtained by RT-TDHF/6-31G calculations with external fields around 10 and 315 eV.

[1] C. Y. Yam, S. Yokojima and G.H. Chen, *J. Chem. Phys.* **119**, 8794 (2003).