

実空間実時間の TDDFT における様々な交換相関汎関数による効果

○田中志歩、遠越光輝、善甫康成

法政大学 情報科学(〒 184-8584 東京都小金井市梶野町 3-7-2)

【緒言】

分子の発光吸収スペクトルを計算する手法として時間依存密度汎関数法 (Time-Dependent Density Functional Theory: TDDFT) が注目されている [1, 2]. 密度汎関数法は基底状態の理論であるため、発光に重要な励起状態を完璧に記述するものではないが、それをある程度解決するものとして期待されている手法である. 光の吸収・発光スペクトルなどは、外部からの摂動に対する応答として、TDDFT 技術の発達により効率よく求めることができるようになった.

我々は基底を用いず実空間・実時間で電子状態を計算する方法を用いており [3]、比較的少ないメッシュでの計算にも関わらず、有機分子系材料において実測と比較的良好な一致を示す結果が得られることと、精度が全時間ステップ数によるという特徴がある. これはプログラムが簡便になることと直感的に理解できるという利点があるからである. また実空間の解析であることから、並列化が比較的容易であり大型並列計算機に適した手法と言える. 厳密な意味では時間依存の汎関数を用いるべきではあるが、通常時間に依存しないポテンシャルを用いる. 我々はこれまで交換相関相互作用として一般的な LDA を用いてきた. しかし発光材料や色素などの解析には十分ではない. そこで今回、我々の実空間・実時間での TDDFT 法において様々な汎関数の効果を調べてみることにした.

【方法】

実際の計算では、実空間を等間隔のメッシュに細分し、各メッシュにおける波動関数を直接に扱う. 従って、全空間メッシュ数が、計算精度に直結する. 今回の計算では、等間隔メッシュ $\Delta x = 0.3 \text{ \AA}$ 程度を用いた. このメッシュサイズにより炭化水素系の全エネルギーにおいては $\sim 0.1 \text{ eV}$ の精度が得られる [4]. 吸収発光スペクトルの解析は、この最適化された電子状態に外部から摂動を加え、それに伴う波動関数の時間発展を追跡する. 時間依存の双極子モーメント $\mu(t)$ をフーリエ変換することにより動的な分極率 $\alpha(t)$ を求め、光学的な応答として強度関数 $S(\omega)$ を求める. ここで得られる一番低エネルギー側のレベルを調べることでエネルギーギャップを比較することとした.

密度汎関数法には多くの手法があるため、汎関数が多数存在している. 最適な汎関数を見つけるために一つずつ調べて比較するには、多くの時間が必要であるので、我々は密度汎関数をまとめたライブラリ LibXC を用いることとした [5]. これは C 言語で書かれたものであるが Fortran とのインターフェースもあり比較的容易に利用することができる.

【結果】

計算の対象としてスペクトル形状が良く知られているベンゼン、キシレン、C60 等を用いることとした. LibXC を用いて代表的な密度汎関数 LDA として PZ、GGA として PBE、さらに Hybrid 汎関数として B3LYP 等を計算した. ポスターでは LibXC が使い方においてかなり注意を要する点もあるので、その実装方法等を含め詳細を報告する予定である.

参考文献

- [1] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984)
- [2] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. **B54**, 4484 (1996)
- [3] J. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. **B50**, 11355 (1994)
- [4] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi and Y. Kurita, J. Phys: Condens. Matter **20**, 064231 (2008)
- [5] <http://www.tddft.org/programs/Libxc>