



5章

時間依存密度汎関数法

5.1. 基礎理論と定式

Runge-Grossの定理

Runge-Grossの定理 [Runge and Gross, Phys. Rev. Lett., 52, 997, 1984.]

仮定

- ① 時間依存ポテンシャル $v(\mathbf{r},t)$ は時間に周期的に依存する。
- ② $v(\mathbf{r},t)$ は時間非依存の静的部分 v_{stat} と小さな時間依存摂動 v_{pert} からなる。

定理

- ① 時間依存のHohenberg-Kohn第1定理。時間についてTaylor展開可能な1粒子ポテンシャルについて、 $v(\mathbf{r},t) \rightarrow \rho(\mathbf{r},t)$ 変換は時間依存Schrödinger方程式を解くことに対応すると定義すると、仮定②の場合、 $\rho \rightarrow v$ の変換可能。
- ② 厳密粒子密度 ρ を決定する密度汎関数 $A[\rho](\mathbf{r},t)$ が必ず存在する。
- ③ 時間依存のHohenberg-Kohn第2定理。作用積分 $A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi(t) \rangle$ は密度汎関数 $A[\rho]$ として表現可能であり、一般的に

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi(t) \rangle - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r},t) v(\mathbf{r},t)$$

と分解可能。 $A[\rho]$ は変分原理を満たし、厳密密度で停留値をとる。

- ④ 1粒子軌道 $\phi_i(\mathbf{r},t)$ は時間依存Schrödinger方程式

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r},t) = v_{\text{eff}}[\mathbf{r},t;\rho(\mathbf{r},t)] \phi_i(\mathbf{r},t)$$

を満たし、有効1粒子ポテンシャル v_{eff} は次式で与えられる。

$$v_{\text{eff}}[\mathbf{r},t;\rho(\mathbf{r},t)] = v_s(\mathbf{r},t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}',t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \frac{\delta A_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r},t)}$$

ただし、 A_{xc} は作用の交換相関部分。

断熱近似：

$$\frac{\delta A_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r},t)} \approx \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r},t)}$$

時間依存応答Kohn-Sham法

Runge-Gross定理の線形応答理論への適用

RG定理にならない、 $v(\mathbf{r},t)=v_{\text{stat}}(\mathbf{r})+\delta v(\mathbf{r},t)$ とする

電子密度 $\rho_{\sigma}(\mathbf{r},t) = \sum_i f_{i\sigma} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r},t)|^2$ の線形応答 (Fourier変換 $t \rightarrow \omega$) :

$$\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{i,j} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \delta P_{ij\sigma}(\omega) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r})$$

線形応答理論よりポテンシャルの変化に対する密度行列の応答:

$$\frac{\partial P_{ij\sigma}(\omega)}{\partial v_{si'j'\sigma}} = \delta_{i,i'} \delta_{j,j'} \delta_{\sigma,\sigma'} \frac{f_{j\sigma} - f_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma})}$$

$$\therefore \delta P_{ij\sigma}(\omega) = \frac{f_{j\sigma} - f_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma})} \left[\delta v_{0ij\sigma}(\omega) + \sum_{kl\tau} K_{ij\sigma,kl\tau} \delta P_{kl\tau}(\omega) \right]$$

行列 \mathbf{K} は密度行列の変化に対する摂動ポテンシャルの線形応答

$$K_{ij\sigma,kl\tau} = \frac{\partial v_{ij\sigma}}{\partial P_{kl\tau}} = \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_{k\tau}(\mathbf{r}') \phi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') + \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r})\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}')} \phi_{k\tau}(\mathbf{r}') \phi_{l\tau}^*(\mathbf{r}')$$

\therefore 励起エネルギー計算のための時間依存Kohn-Sham方程式:

$$\left[\delta_{i,k} \delta_{j,l} \delta_{\sigma,\tau} \left\{ -(\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma}) + \omega \right\} + K_{ij\sigma,kl\tau} \right] P_{lk\tau} + K_{ij\sigma,kl\tau} P_{lk\tau} = -\delta v_{0ij\sigma}(\mathbf{r},\omega)$$

$$\left[\delta_{i,k} \delta_{j,l} \delta_{\sigma,\tau} \left\{ -(\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma}) - \omega \right\} + K_{ji\sigma,lk\tau} \right] P_{lk\tau} + K_{ji\sigma,lk\tau} P_{lk\tau} = -\delta v_{0ji\sigma}(\mathbf{r},\omega)$$

時間依存Kohn-Sham方程式

$$X_{ij\sigma} = P_{ij\sigma}(\omega), Y_{ij\sigma} = P_{ji\sigma}(\omega), \delta v_{0ji\sigma} \approx 0 (\text{微小摂動でないと発散})$$

$$L_{ij\sigma,kl\tau} = \delta_{i,k} \delta_{j,l} \delta_{\sigma,\tau} (\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) + K_{ij\sigma,lk\tau}, M_{ij\sigma,kl\tau} = K_{ij\sigma,kl\tau}$$

$$\Rightarrow \left[\begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M}^* & \mathbf{L}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

実際のTDDFT計算における定式

量子化学計算における時間依存Kohn-Sham方程式

[R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, CPL, 256, 454, 1996.]

時間依存Kohn-Sham方程式

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M}^* & \mathbf{L}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

→ **エルミート性がない**ので実数固有値が保証されない
 → 量子化学においては、軌道 $\phi_{i\sigma}$ は実数とされるので、
 行列LとMに**実数表現への断熱近似**を課すと、閉殻系で

$$(\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)(\mathbf{M}^p + \mathbf{L}^p)(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y})$$

→ $\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p$ が正ならば、エルミート固有値方程式に

$$(\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)^{1/2}(\mathbf{M}^p + \mathbf{L}^p)(\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)^{1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y})$$

$$(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = (\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)^{1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y})$$

ここで、 $E_{xc} = \int d^3r f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\beta\beta}, \gamma_{\alpha\beta}), \gamma_{\sigma\sigma} = \nabla\rho_\sigma \nabla\rho_\sigma$ について

一重項励起 ($\alpha \rightarrow \alpha$)

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{i\alpha,j\beta}^p &= 2 \int d^3r d^3r' \phi_i(r) \phi_\alpha(r) \frac{1}{|r-r'|} \phi_j(r') \phi_\beta(r') \\ &+ \int d^3r \nabla(\phi_i \phi_\alpha) \nabla(\phi_j \phi_\beta) \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} + \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \right) + \int d^3r \phi_i \phi_\alpha \phi_j \phi_\beta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \right) \\ &+ \int d^3r \nabla \rho \nabla(\phi_i \phi_\alpha) \cdot \nabla \rho \nabla(\phi_j \phi_\beta) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}^2} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha} \partial \gamma_{\alpha\beta}} + \frac{\partial^2 f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha} \partial \gamma_{\beta\beta}} \right) \\ &+ \int d^3r \{ \phi_i \phi_\alpha \nabla \rho \nabla(\phi_j \phi_\beta) + \phi_j \phi_\beta \nabla \rho \nabla(\phi_i \phi_\alpha) \} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \gamma_{\alpha\alpha}} + \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \gamma_{\beta\beta}} + \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \gamma_{\alpha\beta}} \right) \end{aligned}$$

三重項励起 ($\alpha \rightarrow \beta$)

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{i\alpha,j\beta}^p &= \int d^3r \nabla(\phi_i \phi_\alpha) \nabla(\phi_j \phi_\beta) \left(2 \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\partial f}{\partial \gamma_{\alpha\beta}} \right) + \int d^3r \phi_i \phi_\alpha \phi_j \phi_\beta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \right) \\ &+ \int d^3r \nabla \rho \nabla(\phi_i \phi_\alpha) \cdot \nabla \rho \nabla(\phi_j \phi_\beta) \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha}^2} - \frac{\partial^2 f}{\partial \gamma_{\alpha\alpha} \partial \gamma_{\beta\beta}} \right) \\ &+ \int d^3r \{ \phi_i \phi_\alpha \nabla \rho \nabla(\phi_j \phi_\beta) + \phi_j \phi_\beta \nabla \rho \nabla(\phi_i \phi_\alpha) \} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \gamma_{\alpha\alpha}} - \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_\alpha \partial \gamma_{\beta\beta}} \right) \\ \mathbf{L}_{i\alpha,j\beta}^p &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\alpha} (\epsilon_\alpha - \epsilon_i) + \mathbf{M}_{i\alpha,j\beta}^p \end{aligned}$$

5.2. 線形・非線形応答物性 励起エネルギー計算

TDDFTの励起エネルギー計算における特長

1

同精度のab initio分子軌道法と比較して、**圧倒的に高速**

2

電子配置の指定などを必要とせず、**簡便に計算**

3

精密なvalence励起エネルギーを与える

TDDFTの問題点

1

1電子励起エネルギーしか再現できない

2

状態間のcrossingやavoided crossingを書けない

3

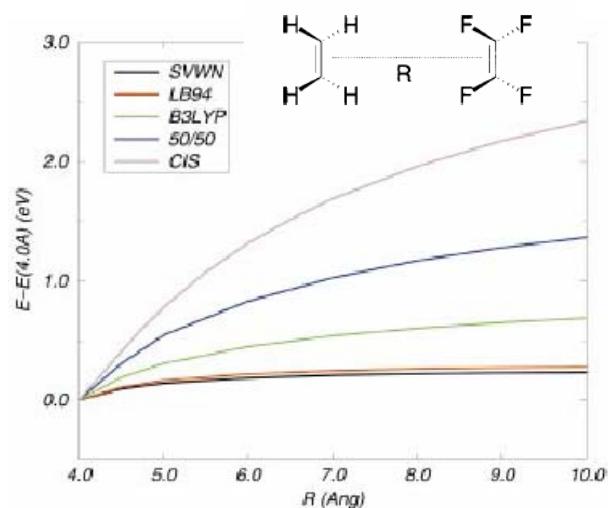
長距離電荷移動、Rydberg励起エネルギーの過小評価

4

振動子強度など状態間相互作用の過小評価

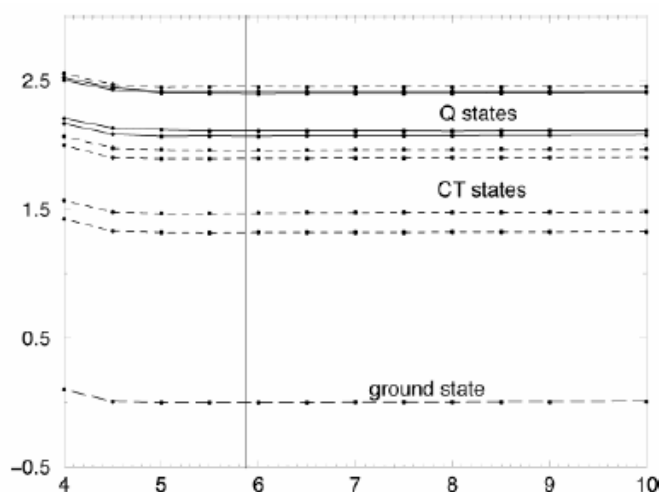
TDDFTによる電荷移動エネルギー計算

時間依存密度汎関数法による長距離電荷移動励起エネルギーの過小評価が、DreuwやHead-Gordonらにより最近指摘された



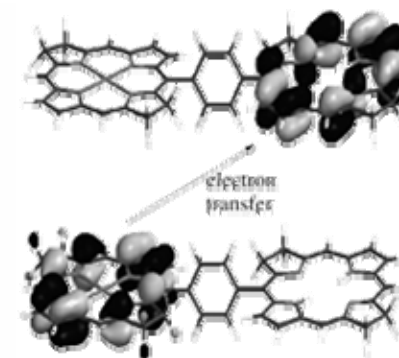
Dreuw, Weisman & Head-Gordon,
JCP, 119, 2943, 2003.

テトラフルオロエチレン→エチレン
間の長距離電荷移動励起



Dreuw & Head-Gordon,
JACS, 126, 4007, 2004.

亜鉛バクテリオクロリン→バクテリオクロリン
間の長距離電荷移動励起



本来、CT状態
への励起のほうが
Q状態への励起
より高いはず

最近、長距離電荷移動を含め、TDDFTの多くの問題は
交換汎関数の長距離相互作用の欠如にあることが分かった。

長距離補正密度汎関数法(LC-TDDFT)

長距離補正時間依存密度汎関数法の定式

[Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao,
JCP, 120, 8425, 2004.]

TDDFT 行列固有値方程式

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$$
$$\begin{cases} A_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\tau} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma, jb\tau} \\ B_{ia\sigma, jb\tau} = K_{ia\sigma, bj\tau} \end{cases}$$

行列Kは長距離部分と短距離部分に分割:

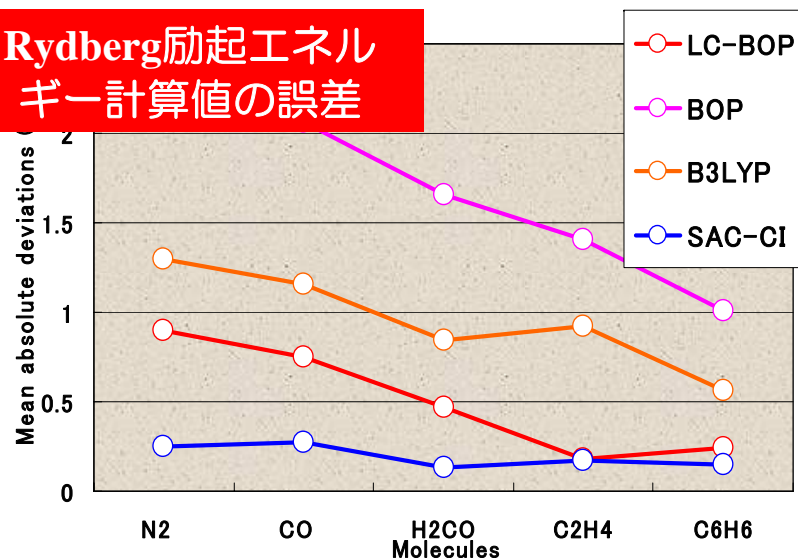
$$K_{ia\sigma, jb\tau} = \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{j\tau}(\mathbf{r}_2) \psi_{b\tau}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$$
$$+ \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \frac{\delta^2(E_c + E_x^{short})}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r}_1) \delta\rho_\tau(\mathbf{r}_2)} \psi_{j\tau}(\mathbf{r}_2) \psi_{b\tau}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + K_{ia\sigma, jb\tau}^{long}$$

長距離部分:

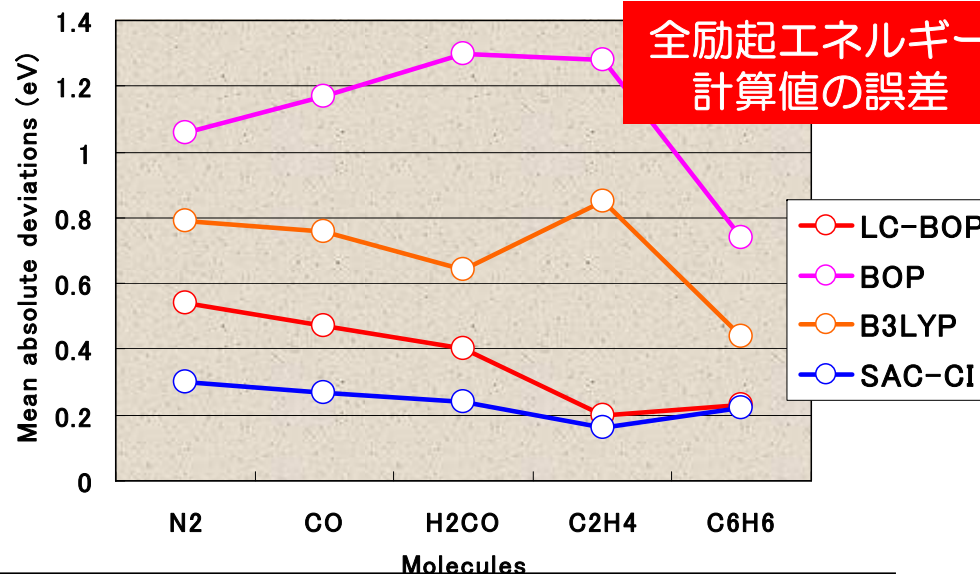
$$K_{ia\sigma, jb\tau}^{long} = -\frac{1}{2} \delta_{\sigma\tau} \iint \psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \psi_{i\tau}(\mathbf{r}_1) \psi_{b\tau}(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$$

TDDFTによるRydberg励起、振動子強度計算

Rydberg励起エネルギー計算値の誤差



全励起エネルギー計算値の誤差

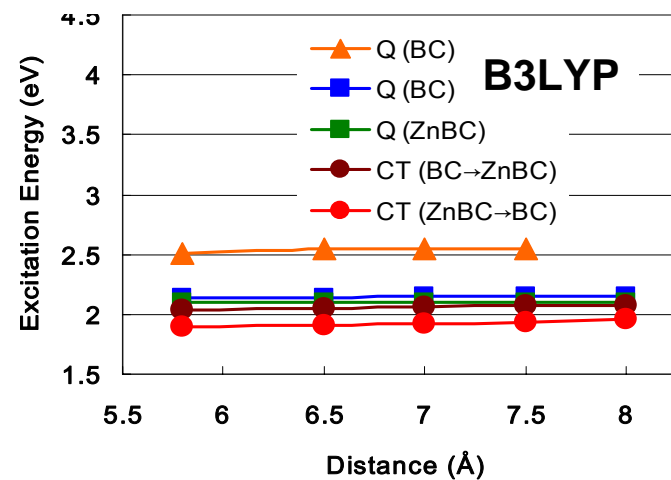
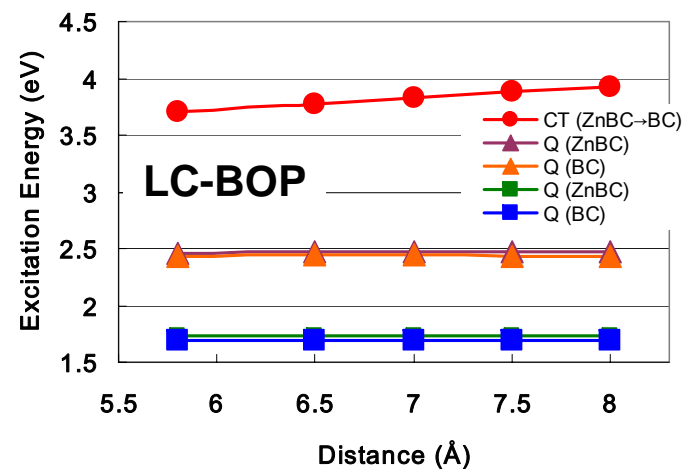
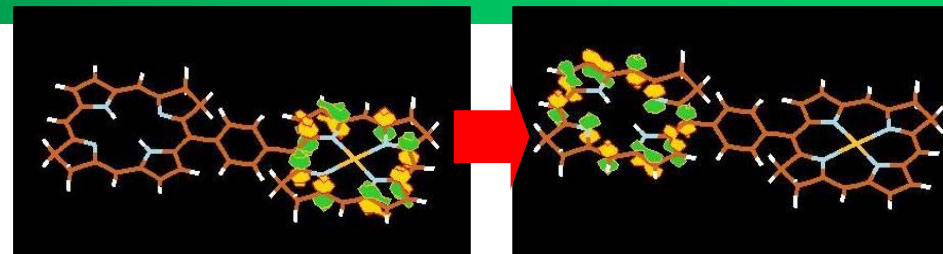
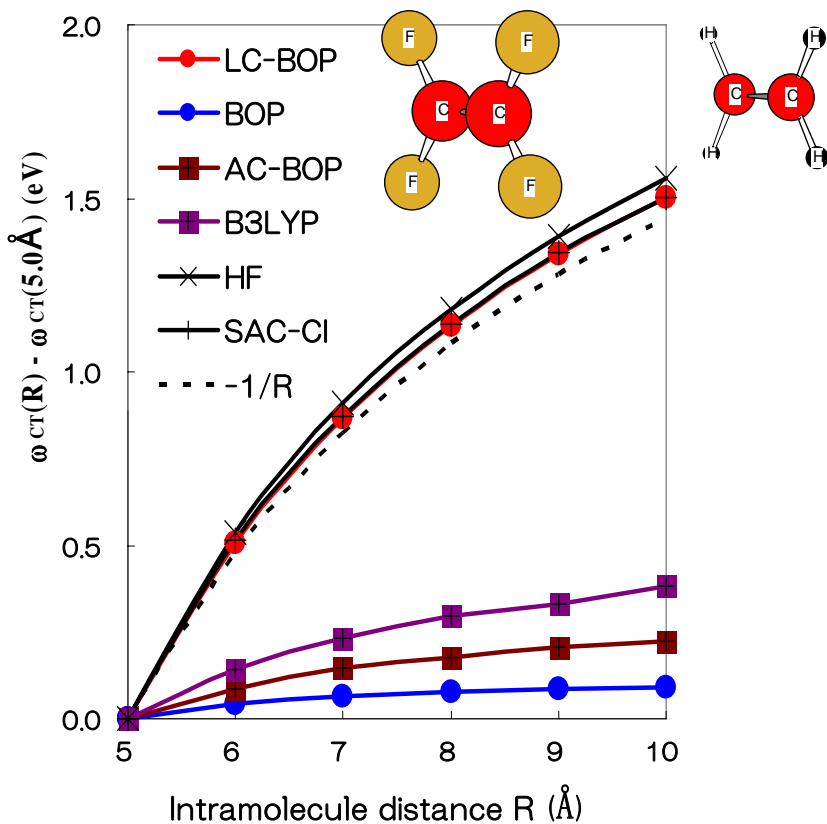


振動子強度計算値

| Molecule | State | LC-BOP | BOP | B3LYP | SAC-CI | Exp. |
|-------------------------------|--|--------|-------|-------|--------|---------------------|
| N ₂ | ¹ Π _u | 7.61 | 0.28 | 1.38 | 8.14 | 24.3 |
| | ¹ Σ _u ⁺ | 15.99 | 0.69 | 3.97 | 15.67 | 27.9 |
| CO | ¹ Π | 8.96 | 8.66 | 8.47 | 9.63 | 17.6 |
| H ₂ CO | ¹ B ₂ | 1.17 | 1.68 | 2.24 | 1.88 | 4.13,2.8,3.8,3.2 |
| | ¹ A ₁ | 3.96 | 2.11 | 1.65 | 4.26 | 6.05,3.2,3.8,3.6 |
| | ¹ B ₂ | 3.75 | 1.75 | 2.64 | 2.95 | 2.81,1.7,1.9 |
| C ₂ H ₄ | ¹ B _{3u} | 7.42 | 3.49 | 5.65 | 8.07 | 4.0 |
| | ¹ B _{1u} | 33.55 | 12.85 | 27.55 | 37.31 | 29.0 |
| C ₆ H ₆ | ¹ E _{1u} | 58.09 | 49.71 | 41.29 | 70.39 | 120,88,86,90.0,95.3 |

[Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai and K. Hirao, JCP, 120, 8425, 2004.]

TDDFTによる電荷移動励起エネルギー計算



| | Exp. | LC-BOP | B3LYP | SAC-CI |
|--------------------|------|--------|-------|--------|
| $E_{CT}(R=\infty)$ | 12.5 | 12.43 | 7.42 | 14.43 |

[Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa,
T. Yanai and K. Hirao,
JCP, 120, 8425, 2004.]

TDDFTによる解析的励起エネルギー勾配計算

時間依存密度汎関数法 (TDDFT) にもとづく励起状態エネルギー勾配式にLC法を適用

することにより、精密な励起状態構造や励起状態MD計算が可能に。

[M. Chiba, T. Tsuneda, and K. Hirao, JCP, in press.]

TDDFTにもとづく解析的励起エネルギー勾配式

[Furche & Ahlrichs, JCP, 117, 7433, 2002.]

$$\Omega^\xi = \sum_{\mu\nu\sigma} h_{\mu\nu}^\xi P_{\mu\nu\sigma} - \sum_{\mu\nu\sigma} S_{\mu\nu}^\xi W_{\mu\nu\sigma} + \sum_{\mu\nu\sigma} V_{\mu\nu\sigma}^{xc(\xi)} P_{\mu\nu\sigma} +$$

一電子エネルギー項

重なり積分項

汎関数項

$$\sum_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\sigma'} (\mu\nu | \kappa\lambda)^\xi \Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'} + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\sigma'} f_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\sigma'}^{xc(\xi)} (X+Y)_{\mu\nu\sigma} (X+Y)_{\kappa\lambda\sigma'}$$

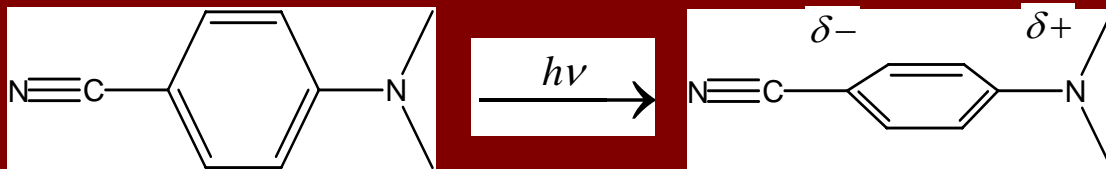
二電子相互作用項

汎関数三次微分項

この励起エネルギー勾配をGAMESS上にインプリメントし、さらにLC-TDDFTを適用することで励起状態構造計算を行なった

DMABNの二重蛍光

4-*N,N*-dimethylaminobenzonitrile (DMABN)のTICT



計算方法: TDDFT

分子構造:

各状態について最適化

基底関数: cc-pVTZ

溶媒効果: PCM

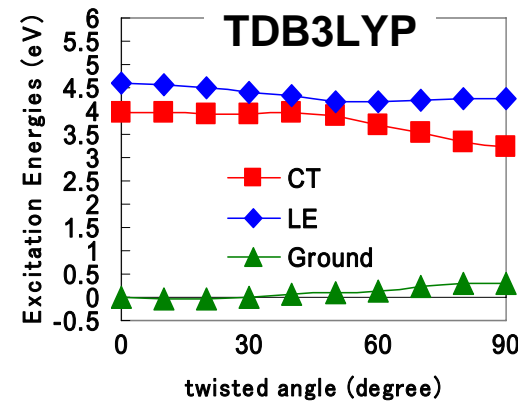
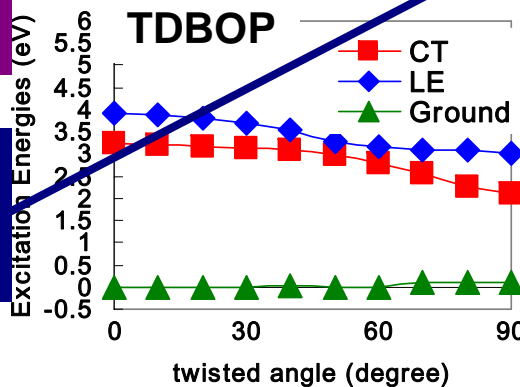
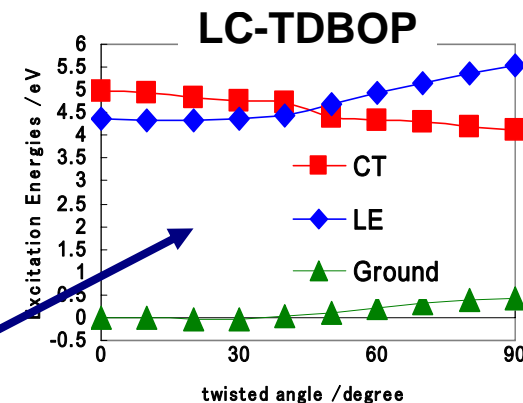
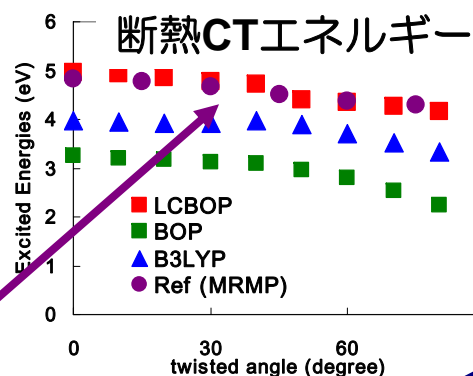
実験蛍光スペクトル:

- 気相中では局所励起 (LE) 準位からと考えられる単色蛍光を発光
- 極性溶媒 (アセトニトリルなど) 中では著しく赤方偏移した二重蛍光を発光

LC-BOP は、高レベルのMRMP法と一致する正しいCT励起を与えている。

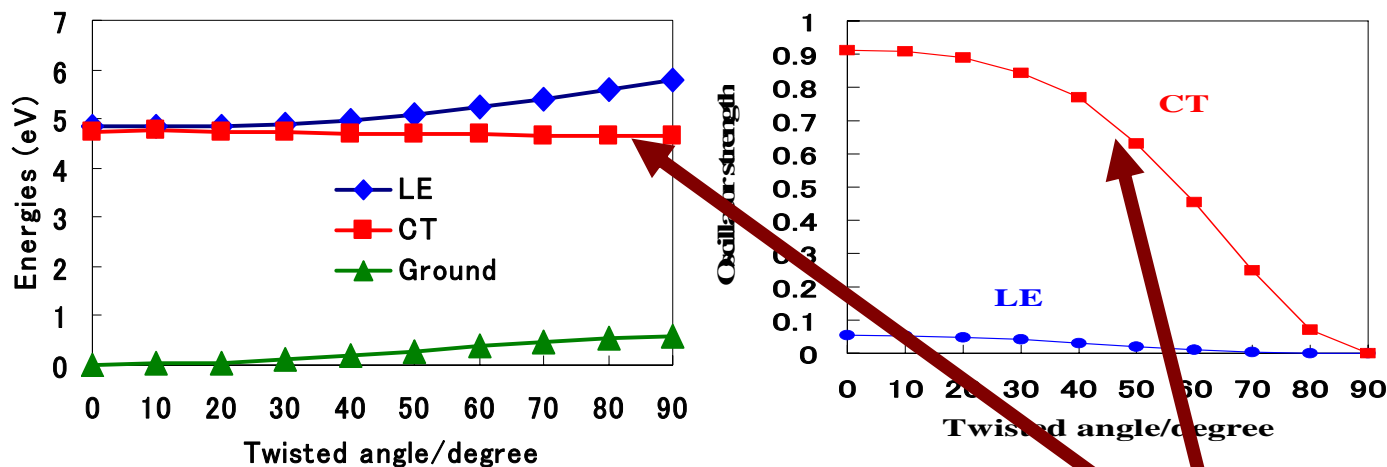
LC-BOPの結果のみが、気相中でLE励起準位からの発光する理由を説明できる励起状態PESを与えた

気相中のCTとLEのPES計算値

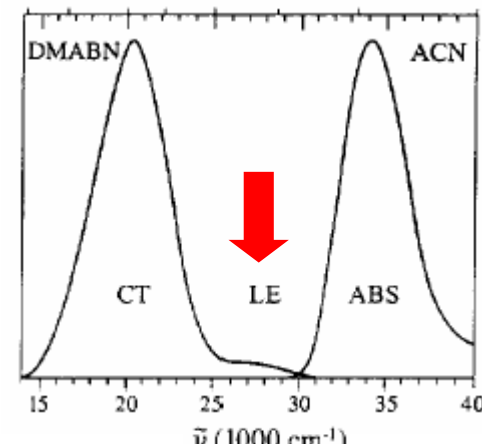


DMABNの二重蛍光の機構

LC-TDBOPによるアセトニトリル中のDMABNの
基底・励起状態PESと振動子強度の計算結果



蛍光・吸収スペクトル



[Zachariasse et al., CPL, 372, 1997.]

吸収エネルギー（CT垂直励起エネルギー）と
CT&LEの蛍光エネルギー計算値

| 計算方法 | ABS (eV) | CT (eV) | LE (eV) |
|--------------|----------|---------|---------|
| PCM-LC-TDBOP | 4.76 | 2.87 | 4.17 |
| PCM-TDB3LYP | 4.49 | 2.20 | 3.86 |
| Exp. | 4.25 | 2.66 | 3.44? |

著しく赤方偏移した主蛍光は、
明らかにねじれCT励起由来

溶媒効果(PCM)付きのDFTの結果によると、LE蛍光エネルギーは副蛍光のピーク値より明らかに低い。

アセトニトリル中のDMABNの副蛍光がCT状態のねじれ途中からの発光であることをはじめて明らかにした⇒実験の分極スペクトルもこの予想を支持！

分極率・超分極率計算のための 時間依存応答Kohn-Sham法

分極率・超分極率の計算法

時間依存Kohn-Sham方程式：

$$\begin{aligned} & \left[\delta_{i,k} \delta_{j,l} \delta_{\sigma,\tau} \left\{ -(\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}) \right\} + K_{ij\sigma,kl\tau} \right] P_{lk\tau} + K_{ij\sigma,kl\tau} P_{lk\tau} = -\delta v_{0ij\sigma}(\mathbf{r}, \omega) \\ & \left[\delta_{i,k} \delta_{j,l} \delta_{\sigma,\tau} \left\{ -(\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}) \right\} + K_{ji\sigma,lk\tau} \right] P_{lk\tau} + K_{ji\sigma,lk\tau} P_{lk\tau} = -\delta v_{0ji\sigma}(\mathbf{r}, \omega) \end{aligned}$$

$$K_{ij\sigma,kl\tau} = \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_{k\tau}(\mathbf{r}') \phi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') + \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}')} \phi_{k\tau}(\mathbf{r}') \phi_{l\tau}^*(\mathbf{r}')$$

→ 摂動行列 δv_0 を双極子モーメント行列 \mathbf{p}^{λ} で置換 (λ は基準座標を表す)

$$\mathbf{H} \mathbf{U}^{\lambda} = -\mathbf{p}^{\lambda}$$

→ \mathbf{U}^{λ} は 1 次係数行列 (分子軌道係数の外場摂動に対する 1 次導関数) に



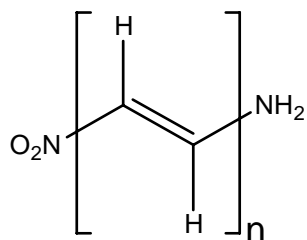
分極率： $\alpha_{\mu\nu} = -4 \text{Tr}[\mathbf{p}^{\lambda} \mathbf{U}^{\lambda}]$

超分極率： $G_{pq}^{\lambda} = p_{pq} + \sum_{ai} H_{pq,ai} U_{ai}$, $\zeta^{\mu\nu} = \mathbf{U}^{\mu} \mathbf{U}^{\nu} + \mathbf{U}^{\nu} \mathbf{U}^{\mu}$ とおいて

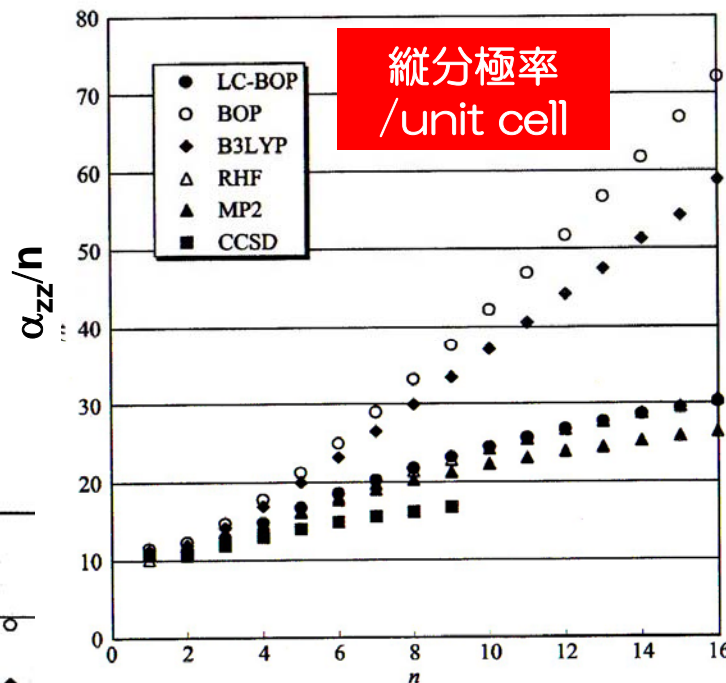
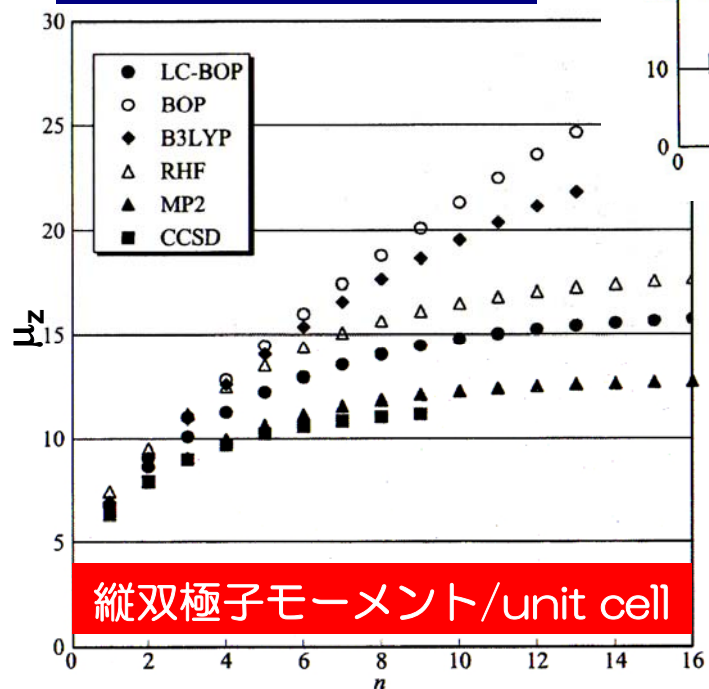
$$\beta_{\lambda\mu\nu} = 2 \text{Tr}[\mathbf{G}^{\lambda} \zeta^{\mu\nu} + \mathbf{G}^{\mu} \zeta^{\nu\lambda} + \mathbf{G}^{\nu} \zeta^{\lambda\mu}] + 2 \text{Tr}[\varepsilon^{\lambda} \zeta^{\mu\nu} + \varepsilon^{\mu} \zeta^{\nu\lambda} + \varepsilon^{\nu} \zeta^{\lambda\mu}]$$

$$+ 64 \sum_{ai,bj,ck} U_{ai}^{\lambda} U_{bj}^{\lambda} U_{ck}^{\lambda} \iiint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' \phi_a(\mathbf{r}) \phi_b(\mathbf{r}') \phi_c(\mathbf{r}'') \frac{\delta^3 E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}'')} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}'')$$

TDDFTによる双極子モーメント、分極率、 超分極率計算



α, ω -nitro,amino-
polyacetylene



[M. Kamiya, H. Sekino, T. Tsuneda and K. Hirao, JCP, 122, 234111, 2005.]

