

機関番号：82108  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20540384  
 研究課題名(和文) 凝縮系の光励起電子-原子核ダイナミクスに対する時間依存密度汎関数計算手法の確立  
 研究課題名(英文) Establishment of time-dependent density functional theory approach for photo-excited electron-nuclear dynamics in condensed-matters.  
 研究代表者  
 館山 佳尚 (TATEYAMA YOSHITAKA)  
 独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアークティクス研究拠点・MANA 独立研究者  
 研究者番号：70354149

## 研究成果の概要(和文)：

光励起を利用するナノ及びエネルギー・環境技術(光スイッチ、太陽電池等)における電子・原子核の微視的ダイナミクスの理論的解析を行うために、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)をベースにした以下のような計算技術の開発・実証に取り組んだ。(1) 実時間発展形式へのスピン分極の導入。(2) 線形応答形式による非断熱結合定数の計算手法開発。(3) 電荷移動型励起に対する修正型線形応答形式の精度検証。(4) 実時間発展形式への外場の導入。

## 研究成果の概要(英文)：

We have developed following theoretical methods and/or computational techniques for the analysis of photo-excited electron and nucleus dynamics, which is a key process of photo-excited nano, energy and environmental phenomena, on the basis of time-dependent density functional theory (TDDFT): (1) introduction of spin polarisation for the TDDFT real-time propagation scheme, (2) development of the calculation theory of non-adiabatic coupling constant based on the TDDFT linear-response regime, (3) evaluation of TDDFT modified linear-response scheme for charge-transfer excitation, (4) introduction of electric field in the TDDFT real-time propagation scheme.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：物性理論、計算物理学

科研費の分科・細目：物理学、数理物理・物性基礎

キーワード：時間依存密度汎関数理論、時間発展、線形応答、光吸収、光励起ダイナミクス、非断熱遷移

## 1. 研究開始当初の背景

光励起により誘起される電子および原子核ダイナミクスは、光駆動スイッチ、太陽電池などナノ及びエネルギー・環境技術の中心過程であり、その基礎的理解の重要性は日に日に高まっていた。また、そのような電子・

原子レベルの定量的解析が可能な計算手法として時間依存密度汎関数理論(TDDFT)が利用できることが気体分子系への適用から段々とわかってきた。しかしナノ・エネルギー・環境技術は表面や溶液系である場合が多く、そのような”凝縮系”は一電子軌道エ

エネルギーが縮退傾向を持ち、気体分子系とは異なった取り扱いが必要となる。例えば最初の光吸収過程において空間的に広がった多数の一電子状態を考慮する必要性があり、また光励起ダイナミクスに伴う励起状態と基底状態の非断熱遷移もより頻繁に起こりうる事が予想されその高精度な記述が必要となっている。しかしそのような理論計算技術は研究開始当初はまだ未開拓な状態であった。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、上記のような将来の光関連技術への応用に向けて必要となる光励起ダイナミクス理論計算シミュレーションを念頭に、その要素技術の開発を遂行し、最終的には溶液系の光励起ダイナミクスのTDDFT実時間シミュレーションの実行を目標とした。しかし研究を遂行する過程で必要となる要素技術が多岐に渡ることが明らかになってきたことから、実際は前者の要素技術確立の方に重点をおいた。

具体的には(1)スピン多重度を考慮した光励起電子・スピンドイナミクスを行うための実時間形式に対するスピン分極の導入、(2)光励起ダイナミクスに頻出するポテンシャル面縮退領域における非断熱遷移を記述するための線形応答形式を基にした非断熱結合定数(NAC)の厳密式の導出および実証計算、(3)凝縮系に頻出の電荷移動型励起に対する光吸収エネルギーの記述するための修正型線形応答形式の適用性確認、(4)エネルギー縮退系に対する光励起を記述するための実時間形式への振動外場の導入、に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、TDDFTの実時間発展形式および線形応答形式をベースにした理論拡張・定式化、計算プログラミング及び実証計算を実行した。

項目(1)のスピン分極および(4)の外場導入については、TDDFTの時間依存Kohn-Sham(KS)方程式にスピン自由度、振動外場を導入することにより近似的な時間発展方程式を導出し、TDDFT実時間発展形式のプログラムFPSEIDに実装を行った。このFPSEIDでは電子に加えて原子核も含めたマルチコンポーネント形式を採用することにより電子及び原子核の両者の時間発展を同時に追うことができる、それ自体最先端の技術を持っている。この新規技術をもつプログラムをテスト系に適用しその精度実証も行った。

項目(2)のNACの理論定式化については多体波動関数に基づいた量子化学的理論によるNACの定義とTDDFT線形応答形式

の動的分極率計算式を比較することにより、新しい表式を解析的に導出した。プログラム実装に関しては、擬ポテンシャル・平面波基底プログラムABINIT及び局在基底プログラムGAMESSの両者に実装し、テスト系を用いて精度実証を行った。

項目(3)については、TDDFT線形応答形式の初期電子配置に工夫を凝らした修正バージョンを平面波基底プログラムABINITに実装し、周期境界条件を持つ分子性結晶系に適用し、その精度検証を行った。

いずれの実装もFortran90言語によるプログラミングを行い、実証計算においては所属機関である物質・材料研究機構のスパコン及び筑波大学T2K-Tsukuba、東京大学物性研究所スパコンとともにグループ内のLinuxクラスターマシンも活用した。

## 4. 研究成果

(1)実時間発展形式へのスピン分極の導入：光励起ダイナミクスをより定量的にシミュレートするためには一重項、二重項、三重項をきちんと区別して取り扱う必要が出てくる。特に一重項と三重項の区別は項間交差などを記述する上で重要となる。それらを目標にスピン分極を導入したTDDFT実時間発展形式プログラムを開発した。

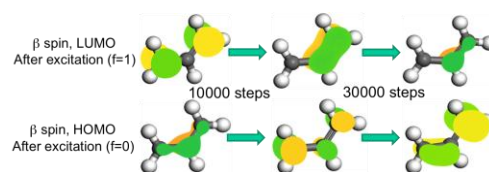


図1：アリのルのスピンド重項状態の光励起後の電子状態ダイナミクス

テスト系として、スピン二重項を基底状態に持つアリルに対して、フランクコンドン励起状態D<sup>1</sup>からのダイナミクスを行った所、非断熱遷移と共に基底状態D<sup>0</sup>に戻ることを確認した。これはプログラムを実証する物となっているが、非断熱遷移部分に関してはより詳細な考察が必要な状況となった。

また一重項・三重項に関連してジアゾメタンのレーザー光分解のメカニズム探索も行った。この光分解においては一重項励起状態S<sup>1</sup>から基底状態S<sup>0</sup>への非断熱遷移の後に構造変化が起こる説と、S<sup>1</sup>状態中で変化が起こり始める説の2通りが存在ししていた。この問題に対し我々の実時間発展のシミュレーションでは、構造変化はS<sup>1</sup>で既に起こりうるというシナリオを支持する結果が得られた。ただし三重項状態やラジカル状態などすべての経路を網羅して最終的な解を得るには

もう少し計算を進める必要があることもは

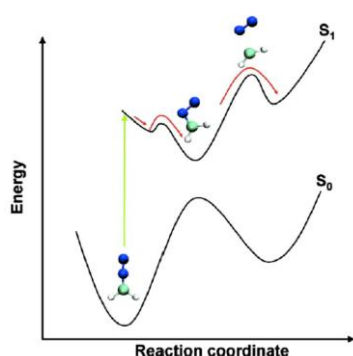


図2：ジアゾメタンの光解離過程のポテンシャル面及び反応経路

っきりした。

(2) 線形応答形式ベースの非断熱結合係数(NAC)の計算手法の開発：NACは非断熱量子dynamics simulationの柱である。特にポテンシャル面縮退領域では、多くの第一原理手法の基礎であるBorn-Oppenheimer近似が破綻し、忠実にNACを取り入れる必要がある。NACの定義は多体波動関数に基づくので、これまで量子化学的な手法に頼ってきた。しかし、凝縮系のような自由度の大きい系を取り扱うにはDFTベースの計算手法を用いる必要がある。それに対し研究分担者は最近TDDFT線形応答形式でのNACの厳密式の記述に成功した(C. Hu et al., J. Chem. Phys. 127, 064103 (2007))。これを擬ポテンシャル・平面波基底の枠組みで実装したところ、量子化学的方法に比べて効率的に計算を行うことができ、水素原子や一価元素では計算精度も良好であることが確認できた。しかし他の元素では必ずしも計算精度が保証されず、それが少なくとも擬ポテンシャルに起因していることも明らかになった。そこで、本研究課題ではこれに関連する重要な問題(全電子・原子基底への拡張、擬ポテンシャル近似の問題の回避など)をさらに考査し、電子励起ダイナミクスにもっと広く応用できる道を開拓した。

(2-1) NACのTDDFT計算手法を全電子・原子基底への拡張：我々は、NACの全電子TDDFT計算手法を原子基底で開発し、GAMESSコードに実装した。平面波基底と違って、原子基底の原子座標依存性があることから、いわゆるPulay補正の項を考えなければならないであることが分かった。さらに、原子基底が通常直交していないので、原子基底で求められたNACの諸要素を正規直交基底にあらわに変換する必要があることがわ

かった。実証計算においては問題を単純化してHartree-Fock exchangeのみの場合を考えた。GAMESSで計算した結果、高精度量子化学計算と良好な一致を示し、並進不変性に対応するsum rule(各方向のNAC成分に対して全ての原子の和を取るとゼロになること)も良く満たすことがわかった。

(2-2) Kohn-Sham微分行列による新しいTDDFT formulationで、NAC計算に擬ポテンシャル近似の問題の回避：我々はこれまでのTDDFT線形応答形式の定式にハミルトニアン原子核座標微分、 $dH/dR$ 演算子を用いてNACを導いたが、Kohn-Sham微分行列を使うことにより、 $d/dR$ 演算子でも厳密なNACの計算式を導出することに成功した。この新しい表式では、擬ポテンシャル近似の問題の起因である $dH/dR$ 演算子の非対角化成分も消えるので、この問題を回避できるという利点大きい。検証した結果、様々な多価元素の原子に対しても高精度でNACを計算できることを明らかにした。表1は図3の原子構造でのRenner-Teller系の基底状態と第一励起状態のNACの計算結果を示した。交差点のすぐ近傍でのNACの値はRenner-Tellerモデルによる予測値と非常によく一致した。Jahn-Teller系( $H_3$ ,  $Li_3$ ,  $Na_3$ ,  $Cu_3$ ,  $Ag_3$ など)に対しても交差点のすぐ近傍でJahn-Tellerモデルと非常によく一致した結果が得られた。

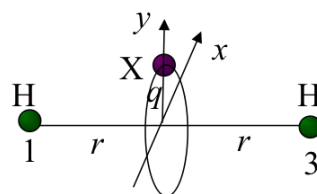


図3：Renner-Teller系の交差点近傍での原子構造

表1： $XH_2$  ( $X = B, N$ ) 或いは  $XH_2^+$  ( $X = C, O$ )のRenner-Teller系のNACの $x$ 成分(単位: bohr<sup>-1</sup>)。原子の構造は図1のようにした。交差点からの半径 $q$ は0.1 bohrで、回転角 $\phi$ は0°である。

	BH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> O	Model
H1	-4.995	-5.000	-4.997	-5.001	-5.0
X	9.994	10.001	10.000	10.001	10.0
H2	-4.995	-5.000	-4.997	-5.001	-5.0

(3) 電荷移動型励起に対する修正線形応答形式の精度検証：フラレンとフェロセン分子で構成されるナノシートが合成され（図4）、その光吸収スペクトルを観測した所、フラレン単体に比べてレッドシフトしているという結果が得られた。この新しい光吸収の特性を理解すべく、我々はTDDFT線形応答形式の計算手法を適用した。計算以前の予測ではフェロセンの電子軌道が絡んだ電荷移動型励起が生じていると考えられた一方、通常の線形応答形式ではこの電荷移動型励起を的確に取り扱えないことが知られていた。

そこで我々は電荷移動型励起の記述が可能と言われる初期電子配置としてスレーター遷移状態を用いた修正版の線形応答形式を適用した。それによると観測された赤外シフトはフェロセンからフラレンへの電荷移動励起であることが同定された。これにより修正線形応答形式が凝縮系の光吸収スペクトルの定性的解釈に有効であることが示された。一方で吸収エネルギーの絶対値は過小評価気味であること、また初期電子配置による依存性があることも明らかになり、今後の改良すべき課題も得られた。

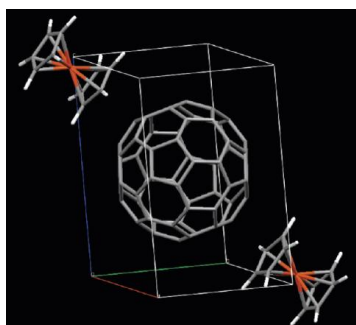


図4：フラレン・フェロセンからなるナノシート分子結晶

(4) 実時間発展形式への外場の導入：凝縮系の光励起においては複数の非占有電子状態が関連する場合がほとんどであり、どれか一つの準位のみ選ぶ訳にはいかない。そこで初期状態として基底状態から出発して外部電場を導入することにより光励起状態を記述することは凝縮系の光励起を取り扱う上で重要となる。そこでTDDFT実時間スキームに振動電場を導入して、上述のFPSEIDコードに実装した。さらに動的な電場による照射モデルにおいて電場のなす仕事の数値計算手法を開発した。これらの手法をグラフィック10層スラブのユニットセルに垂直方向に電場を印加した時の、各エネルギー

の時間変化を求めた所、図5のように材料の内部エネルギー+イオンの運動エネルギー-外場のなす仕事=一定のエネルギー保存則を確認した。

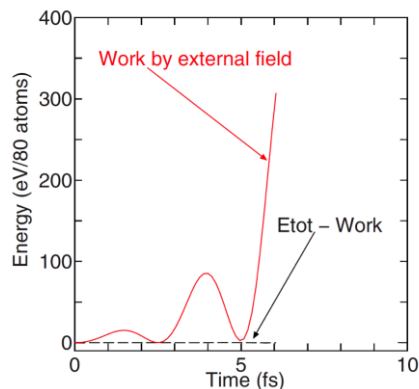


図5：振動電場を印加した時の各エネルギーの時間変化プロット。保存量が正しく保存されていることを確認。

これに関連して通常の摂動理論では記述できない高速イオン照射や高強度パルス光照射による物質内部での電子励起と原子核運動を第一原理的に記述すべく、上述のFPSEIDコードをさらに改良した。高速イオンが衝突する際に、ターゲット凝縮系とイオン自身に電子励起を誘発され、それが原因でイオンの運動エネルギーが減速することを実証した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

(1) “Nonadiabatic couplings from the Kohn-Sham derivative matrix: Formulation by time-dependent density-functional theory and evaluation in the pseudopotential framework”, C. Hu, H. Hirai O. Sugino, and Y. Tateyama, Phys. Rev. A **82**, 062508 (2010) [9 pages] (査読有)

(2) “Interface Water on TiO<sub>2</sub> Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO<sub>2</sub> Slabs Dipped in Bulk Water”, M. Sumita, C. Hu, and Y. Tateyama, J. Phys. Chem. C **114** 18529–18537 (2010). (査読有)

(3) "All-electron calculation of nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: Probing with the Hartree-Fock exact exchange", C. Hu, Y. Tateyama, and O. Sugino, *J. Chem. Phys. J. Chem. Phys.* **131**, 114101 (2009) [8 pages] (査読有)

(4) "Excited State Carbene Formation from UV Irradiated Diazomethane", H. Lee, Y. Miyamoto, and Y. Tateyama, *J. Org. Chem.* **74**, 562-567 (2009). (査読有)

(5) "Preparation and Optical Properties of Fullerene/Ferrocene Hybrid Hexagonal Nanosheets and Large Scale Production of Fullerene Hexagonal Nanosheets", T. Wakahara, M. Sathish, K. Miyazawa, C. Hu, Y. Tateyama, Y. Nemoto, T. Sasaki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9940-9944, (2009). (査読有)

(6) "Calculation of atomic excitation energies by time-dependent density functional theory within modified linear response", C. Hu, O. Sugino, Y. Tateyama, *J. Phys: Condens. Matter* **21**, 064229, (2009). (査読有)

(7) "Testing the numerical stability of time-dependent density functional simulations using the Suzuki-Trotter formula", Y. Miyamoto, and H. Zhang, *Phys. Rev. B* **77**, 165123 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 63 件)

1. M. Sumita, Y. Tateyama, K. Saito, "Computational photo and thermo reactions between tetra tert butyl cyclobutadiene and tetrahedrane", Pacificchem 2010, Honolulu, 15 Dec. 2010.
2. 胡春平, 杉野修, 平井宏俊, 館山佳尚, "時間依存密度汎関数法による非断熱結合係数の計算手法: 擬ポテンシャル・平面波基底を用いた高精度計算", 第 4 回分子科学討論会 2010, 大阪大学(大阪), 2010 年 9 月 16 日.
3. 隅田真人, 齊藤一弥, 館山佳尚, "円錐型交差から見たシクロブタジエンとテトラヘドラン間の基底状態ポテンシャルエネルギー曲面", 第 4 回分子科学討論会 2010, 大阪大学(大阪), 2010 年 9 月 16 日.
4. Y. Tateyama, "Ab Initio Free Energy Calculation Methods for Redox

Reactions", International Conference on Core Research and Engineering Science, Osaka, 4 June 2010. (Invited).

5. 館山佳尚, "第一原理計算による固液界面での酸化還元反応解析", 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学(大阪), 2010 年 3 月 26 日. (Invited)
6. 胡春平, 杉野修, 館山佳尚, "時間依存密度汎関数理論による非断熱結合の計算: 最近の進展", 文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト, "次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発" 第 4 回公開シンポジウム, 自然科学研究機構(愛知) 2010 年 3 月 3~4 日.
7. Y. Tateyama, C. Hu, O. Sugino, "All electron calculation of nonadiabatic couplings from TDDFT: Probing with the Hartree-Fock exact exchange", From Basic Concepts to Real Materials (KITP conference), UCSB, 2 Nov. 2009.
8. Chunping Hu, Osamu Sugino, and Yoshitaka Tateyama, "Nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: Recent progress", The 12th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), October 27, 2009.
9. Osamu Sugino, Hiroto Hirai, Chunping Hu, and Yoshitaka Tateyama, "Beyond the Born-Oppenheimer dynamics", The 12th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), October 26, 2009. (Invited)
10. T. Wakahara, K. Miyazawa, M. Sathish, C. Hu, Y. Tateyama, Y. Nemoto, T. Sasaki and O. Ito, "Preparation and optical properties of fullerene/ferrocene hybrid hexagonal nanosheets", IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-V), Fudan University, Shanghai (China), October 18-22, 2009.
11. 胡春平, 宮本良之, 館山佳尚, "TDDFT による spin-polarized 系の励起状態ダイナミクス計算", 日本物理学会 2009 年秋季大会, 熊本大学(熊本), 2009 年 9 月 25~28 日.
12. Chunping Hu, Yoshiyuki Miyamoto, and Yoshitaka Tateyama, "Photoexcited electron-ion dynamics within time-dependent density functional

- theory”, International Conference on Nanoscience and Technology, China 2009 (ChinaNANO 2009), Beijing (China), September 1-3, 2009.
13. Chunping Hu, Osamu Sugino, and Yoshitaka Tateyama, “Nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: Pseudopotential and all-electron schemes”, Gordon Research Conference: Time-Dependent Density Functional Theory, Colby-Sawyer College, New London, NH (USA), July 5-10, 2009.
  14. 胡春平, 杉野修, 館山佳尚, “時間依存密度汎関数法による非断熱結合係数の計算手法: 全電子・原子基底での実証研究”, 第12回理論化学討論会, 東京大学本郷キャンパス (東京), 2009年5月28日
  15. 胡春平, 杉野修, 館山佳尚, “TDDFTによる非断熱結合係数の全電子計算手法”, 日本物理学会第64回年次大会, 立教大学 (東京), 2009年3月27日
  16. 胡春平, 杉野修, 館山佳尚, “原子基底を用いた非断熱結合係数のTDDFT全電子計算手法”, 文部科学省「最先端・高性能汎用スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト, “次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発” 第3回公開シンポジウム, 自然科学研究機構 (愛知), 2009年3月4~5日。
  17. Y. Miyamoto, “Collision of charged ion to nano-graphite simulated by the time-dependent density functional theory” TRNM08, Levi (Finland), 3 December 2008.
  18. Y. Miyamoto, “Responce of condensed matters against dynamical field within the time-dependent density functional theory”, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, National Sun Yat-sen University, Kaohsiung, (Taiwan), 3 November 2008.
  19. 胡春平, 杉野修, 館山佳尚, “時間依存密度汎関数法による非断熱結合係数の厳密な計算式および精度の検証”, 第2回分子科学討論会 2008, 福岡, 2008年9月24日
  20. 館山佳尚, 大塚教雄, M. Sprik, “DFT/TDDFTにおける励起エネルギー「過大」評価問題”, 日本物理学会 2008年秋季大会, 岩手大学 (盛岡), 2008年9月21日
  21. C. Hu, O. Sugino, Y. Tateyama, “Calculation of atomic excitation energies by time-dependent density functional theory within modified linear response / Calculation of atomic excitation energies by time-dependent density functional theory within modified linear response”, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, Tokyo, 1 June 2008.
  22. Y. Tateyama, T. Otsuka, L. Bernasconi, M. Sprik, “Overestimation of excitation energy in DFT and TDDFT calculations”, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, Tokyo, 1 June 2008.
- [その他]  
研究活動・成果ホームページ  
<http://www.nims.go.jp/group/nscs/>
6. 研究組織
    - (1) 研究代表者  
館山 佳尚 (TATEYAMA YOSHITAKA)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 独立研究者  
研究者番号: 70354149
    - (2) 研究分担者  
胡 春平 (HU CHUNPING)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS ポスドク研究員  
研究者番号: 00512758  
(H22: 連携研究者)
  
    - 袖山 慶太郎 (SODEYAMA KEITARO)  
独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・NIMS ポスドク研究員  
研究者番号: 40386610  
(H22: 参加)
    - (3) 連携研究者  
なし
    - (4) 研究協力者  
宮本良之 (MIYAMOTO YOSHIYUKI)  
NEC ナノエレクトロニクス研究所・主任研究員