

励起状態断熱ポテンシャル面上の力計算：
時間依存密度汎関数法を用いたアプローチ

Excited state Nuclear Forces on the Adiabatic Potential Energy Surfaces by
Time-Dependent Density Functional Theory

春山潤, 鈴木隆弘, 胡春平, 渡辺一之

J. Haruyama, T. Suzuki, C. Hu, and K. Watanabe

東京理科大学理学研究科物理学専攻

Department of Physics, Tokyo University of Science
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601

近年の実験技術の発達により、光化学反応や表面反応のメカニズムの解明は徐々に進行している。しかし、分子や原子スケールの詳細な解析は難しく、電子の励起状態を考慮した第一原理的な動力学シミュレーションを行うことが必要になる。時間依存密度汎関数法を用いた Casida の方法[1]はこのような電子の励起状態断熱ポテンシャルを求める非常に有効な手段であるが、動力学シミュレーションを行うには励起状態断熱ポテンシャル面上の力計算も高効率に行わなければならない。

我々はCasida ansatz[2]を利用して断熱ポテンシャル面上の力計算を行った。図1はN₂分子の各励起状態における力である。実線と破線はCasidaの方法により求めた断熱ポテンシャルの数値微分であり、□と◇はCasida ansatzにより得られた力である。図1からN₂分子のπ状態における力は数値微分をよく再現しているが、σ状態に関しては良い一致が見られない。結果として、Casida ansatzによる力は低励起状態における力をよく再現することがわかった。

発表では様々な分子に対する Casida ansatz の結果と実験値、その他の励起状態力計算手法[3,4]との関係を比較検討する。

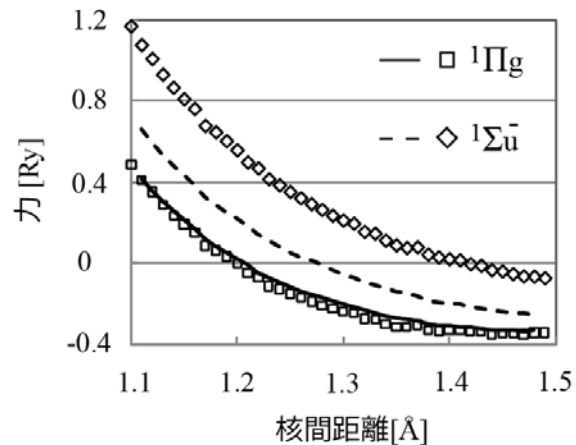


図1. 励起状態におけるN₂に働くの力

- [1] M. E. Casida: in *Recent Advances in Density Functional Methods*, ed. D. P. Chong (World Scientific, Singapore, 1995) Part I, p. 155.
- [2] J. Haruyama, T. Suzuki, C. Hu, and K. Watanabe, *Phys. Rev. A* **85**, 012516 (2012).
- [3] J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **118**, 3928 (2003).
- [4] A. Sitt, L. Kronik, S. Ismail-Beigi, and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. A* **76**, 054501 (2007).