スピン対称性を満足するスピン反転時間依存密度汎関数強束縛法

（東邦大薬 [1]・早大理工総研 [2]・早大院先進理工 [3]・京大 ESICB[4]）○吉川 武司 [1,2]・浦谷 浩輝 [3]、大野 陸 [1]、坂田 健 [1]、中井 浩巳 [2,3,4]
Development of spin-symmetry-adapted time-dependent density-functional tight-binding method ([1]Toho Univ. Phar, [2]Waseda Univ. WISE, [3]Waseda Univ. ASE, [4]Kyoto Univ. ESICB)
○Takeshi Yoshikawa[1], Uratani Hiroki[2], Ohno Riku[1], Sakata Ken[1], Nakai Hiromi[2,3,4]

The spin-flip (SF) method could search for the conical-intersection structures with the low computational cost. We have extended the SF method to the time-dependent density-functional tight-binding (TDDFTB) method for large systems. In the SF method, however, it may be difficult to search the conical-intersection structures due to the spin contamination, which are a mixture of the own spin state and higher spin states. In this study, we developed spin-symmetry-adapted SF-TD-DFTB method by using the configuration functions satisfied with the spin symmetry. *Keywords: conical intersection, density-functional tight-binding method, spin-flip excitation, spin contamination*

スピン反転（SF）法は、円錐交差（CI）構造を低コストに探索できる手法として広く利用されている。発表者らは、SF 法を時間密度汎関数強束縛（TDDFTB）法に拡張し、大規模な分子系に対して CI 構造探索を可能とした [1),2)]。しかしながら、SF 法ではスピン励起配置が厳密なスピン固有関数ではないため、構造最適化中にスピン混成が発生し、CI 構造探索が困難となる場合がある。本研究では、スピン対称性を満たす配置関数を用いることで、SF-TDDFTB 法のスピン混入を除去し、CI 構造最適化の改善を図った。ここで、通常の SF-TDDFTB 法とスピン対称性を満たす SF-TDDFTB（SA-SF-TDDFTB）法を用いて、S_0/S_1-CI 構造に対する最適化計算を行った。図 1 に、エチレンの S_0 平衡構造を初期構造とし、それぞれの手法におけるエネルギー関数（S_0 エネルギーと S_1 エネルギーの平均値）の収束過程を示す。どちら手法においても、二面角が 90 度回転したのち、水素原子が折れ曲がりながら S_0/S_1-CI 構造が得られた。通常法と比較すると、スピン対称性を用いることにより、中盤の水素原子が折れ曲がる過程がより早く収束した。また、26 分子で数値検証した結果、収束が改善した分子が 13 個、収束回数が増大した分子が 2 個、収束に変化ない分子が 2 個、500 回でどちらも収束しなかった分子が 12 個であった。

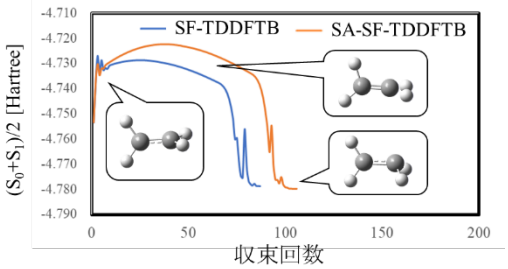

Fig. 1 Optimization steps with SF-TDDFTB and SA-SF-TDDFTB calculations for ethylene.

1) Spin-flip time-dependent density-functional tight-binding method for application to conical intersection. M. Inamori, T. Yoshikawa, Y. Ikabata, Y. Nishimura, H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1538. 2) Fast nonadiabatic molecular dynamics via spin-flip time-dependent density-functional tight-binding approach: Application to nonradiative relaxation of tetraphenylethylene with locked rings. H. Uratani, T. Morioka, T. Yoshikawa, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 7299.

© The Chemical Society of Japan