

## 時間依存密度汎関数法の高速計算アルゴリズムの開発

(東大院・工) 徳良 誠健、佐藤 健、常田 貴夫、中嶋 隆人、平尾 公彦

【序】近年の電子状態理論の進歩は著しく、分子の基底状態と励起状態のどちらに対しても、多くの理論が開発されてきた。電子励起状態は基底状態と比較して、理論と計算コストの点から困難であるが、時間依存密度汎関数法(TDDFT)は最も計算コストの低い理論として有望である。TDDFT は、Rydberg 励起や電荷移動励起において問題が指摘されているが、これらの問題について十分改善されてきている。1 電子励起しか取り扱うことができない理論的限界はあるが、励起状態計算する方法として多くの研究で使われている。

DFT または HF では基底関数  $N$  の 4 乗の計算コストが本来は必要である。計算コストを減らして大規模な分子計算を実現するための取り組みが近年盛んに行われている。これらの方法での問題点は 2 電子積分である Coulomb 積分と交換積分の計算である。Coulomb 積分の計算についてはさまざまな大規模系に対する近似法が開発されているが、交換積分については有用な方法はほとんどない。そのために Hybrid 型の交換相関汎関数を用いた場合、大規模な分子計算が困難になるため、Dual-level 密度汎関数法(Dual-level DFT)が開発された。

Dual-level DFT は全電子密度が低いレベルの基底関数と密度汎関数により十分に得られるという考えを踏まえて、低いレベルの計算方法によって得られた電子密度を用いて、よりレベルの高い基底関数と汎関数により SCF をせずにエネルギーを計算する方法である。SCF を行わないために計算コストが通常の方法よりも大きく削減できることが可能である。Dual-level DFT は大規模分子系において、非常に有用な方法であることがわかっている。この方法はこれまで基底状態のみに適用されていて、励起状態については適用されていない。

今回はこの Dual-level DFT と State-Specific TDDFT(SS-TDDFT)を組み合わせた時間依存密度汎関数法の高速計算アルゴリズムを開発した。SS-TDDFT は、求めたい遷移を指定して、指定した遷移について、TDDFT の二次の寄与が大きい状態のみを取り扱うことで、TDDFT の次元の数を大きく減らした計算を行うことが可能な方法である。この Dual-level DFT と SS-TDDFT を合わせた方法(Dual-level SS-TDDFT)を用いて、エチレンとホルムアルデヒドとベンゼンについて励起エネルギーと振動子強度を計算して、Dual-level DFT と通常の TDDFT を組み合わせた方法(Dual-level TDDFT)と通常の TDDFT の励起エネルギーと振動子強度と比較した。また、クロロフィル a 分子モデルと circum coronene と zincbacteriochlorin-bacteriochlorin 二量体についてそれぞれ励起エネルギーと振動子強度を計算するとともにそれぞれの方法において計算時間を計測した。

【計算方法】エチレンとホルムアルデヒドとベンゼン分子では、Dual-level TDDFT と Dual-level SS-TDDFT の低いレベルの密度汎関数と基底関数を BOP/6-31G として、高いレベルの密度汎関数と基底関数を LC-BOP/6-31++G\*\* と BOP/6-31++G\*\* とした。クロロフィル a 分子モデルと circum coronene と zincbacteriochlorin-bacteriochlorin 二量体では、Dual-level TDDFT と

Dual-level SS-TDDFT の低いレベルの密度汎関数と基底関数を BOP/6-31G として、高いレベルの密度汎関数と基底関数を LC-BOP/6-31G\*とした。

【結果・考察】 エチレンとホルムアルデヒドとベンゼン分子では、Dual-level TDDFT または Dual-level SS-TDDFT は、通常の TDDFT の BOP/6-31G の結果を大きく改善して、通常の TDDFT の LC-BOP/6-31G\*もしくは BOP/6-31G\*と同様の励起エネルギーが得られた(Table.1)。クロロフィル a モデル分子では、Dual-level SS-TDDFT を用いることで通常の励起エネルギーが得られた。また、基底状態と励起状態のどちらにおいても、通常の TDDFT と比較して、計算時間が大きく減少したことが確認された(Table.2)。

Dual-level SS-TDDFT では、励起エネルギーについて Valence 励起、Rydberg 励起と電荷移動励起のいずれについても低レベルセットでの全電子密度を用いて高レベルセットでの計算結果を再現することを確認した。また、Dual-level アプローチを取り入れることで SCF の計算コストを大きく減少させて、また SS 法を取り入れることで、励起状態計算の高速化を実現した。結局、Dual-level SS-TDDFT は、大規模分子の励起状態計算に有用な方法であることがわかった。

Table1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>COとC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>のValence励起とRydberg励起エネルギー

Molecule	Excitation	Main transition	Dual-level TDDFT		Dual-level SS-TDDFT		Standard TDDFT		
			LC-BOP/6-31++G** BOP/6-31G	BOP/6-31++G** BOP/6-31G	LC-BOP/6-31++G** BOP/6-31G	BOP/6-31++G** BOP/6-31G	LC-BOP/6-31++G**	BOP/6-31++G**	BOP/6-31G
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	V <sup>1</sup> B <sub>1u</sub>	π π*	7.61	7.30	7.53	7.30	7.63	7.37	8.46
	R <sup>1</sup> B <sub>3u</sub>	π 3s	7.02	6.26	6.93	6.26	7.14	6.37	9.15
	R <sup>1</sup> B <sub>1g</sub>	π 3pσ	7.67	6.88	7.59	6.77	7.79	6.87	9.46
	R <sup>1</sup> B <sub>2g</sub>	π 3pσ	7.81	6.90	7.72	6.79	7.93	6.91	10.20
H <sub>2</sub> CO	V <sup>1</sup> A <sub>2</sub>	π π*	3.75	3.86	3.54	3.66	3.84	3.91	3.91
	V <sup>1</sup> B <sub>1</sub>	σ π*	8.85	8.64	8.76	8.54	9.05	8.86	8.94
	R <sup>1</sup> B <sub>2</sub>	n 3sa <sub>1</sub>	6.66	5.86	6.46	5.64	6.81	5.83	8.32
	R <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	n 3pb <sub>2</sub>	7.68	6.78	7.47	6.56	7.85	6.71	9.70
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	R <sup>1</sup> B <sub>2</sub>	n 3pa <sub>1</sub>	7.57	7.19	7.36	6.96	7.75	7.12	11.35
	V <sup>1</sup> B <sub>2u</sub>	π π*	5.47	5.23	5.49	5.18	5.49	5.24	5.45
	V <sup>1</sup> B <sub>1u</sub>	π π*	6.37	5.99	6.32	5.91	6.32	5.95	6.33
	V <sup>1</sup> E <sub>1u</sub>	π π*	7.14	6.89	7.06	6.81	7.13	6.84	7.40
	R <sup>1</sup> E <sub>1g</sub>	π 3s	6.69	5.71	6.62	5.60	6.78	5.70	7.80
	R <sup>1</sup> A <sub>2u</sub>	π 3pσ	7.32	6.24	7.31	6.13	7.25	6.22	9.13

V: Valence excitation

R: Rydberg excitation

Table.2 クロロフィルaモデル分子の2A<sub>1</sub>励起エネルギー

	Dual-level TDDFT		Dual-level SS TDDFT		TDDFT	
	LC-BOP/6-31G*	BOP/6-31G	LC-BOP/6-31G*	BOP/6-31G	LC-BOP/6-31G*	BOP/6-31G
Excitation energies (eV)						
2A <sub>1</sub>	2.23		2.46		2.43	2.07
Oscillator Strength						
2A <sub>1</sub>	0.035		0.037		0.034	0.035
Time (min)						
Low-level calculation	152		152			
	(SCF Cycle 25)		(SCF Cycle 25)			
1 iteration of High-level	41		41		756	152
					(SCF Cycle 24)	(SCF Cycle 25)
Dual-level DFT PT	0		0			
	2931		1007		2815	475
	(root=2: trial vector 38)		(root=1: trial vector 20)		(root=2: trial vector 38)	(root=2: trial vector 40)
Dual-level TDDFT PT	0		0			
Total Time	3124		1200		3571	627

Intel Itanium 2 1.50 GHz HP Workstation zx 6000による時間計測