

1P132

局在軌道を利用した効率的な分子励起波動関数計算理論の開発
1)九大院総理工、2)JST-CREST ○三浦 雅典¹⁾、青木百合子^{1),2)}

[緒言] 現在、我々は効率的な励起波動関数の計算アルゴリズムを模索している。特に工業的な実用性から高分子/オリゴマー系の紫外可視光学特性を計算可能にするような理論を目指している。これを実現するために我々は局所軌道を利用した計算理論を現在構築中である。類似の着想に基づく手法は MP2, CC, CI, MRCISD 等の計算レベルでは既に確立されているが、我々のターゲットは線形応答理論に基づく TDHF, TDDFT である。今回我々は局在軌道基底を用いて TDHF, TDDFT の定式化を行い、さらに次に示すような近似手法を考案した。

[理論] 簡単化のためにスピン分極を起こしていない HF 閉殻電子状態を考える。TDHF 理論において、解くべき方程式は次のように得られる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (1)$$

(1)式を解くことで励起状態波動関数に対する CI 係数 (\mathbf{X}, \mathbf{Y}) 及び励起分子エネルギー (ω) を得る。変分原理を満たし規格直交性を有する任意の局在分子軌道(LMO)を用いる場合、行列 \mathbf{A} 及び \mathbf{B} の要素は以下のように与えられる。

$$\mathbf{A}_{ia,jb}^{LMO} = \delta_{ij} \delta_{ab} E_{HF} + \delta_{ij} \mathbf{F}_{ab}^{LMO} - \delta_{ab} \mathbf{F}_{ij}^{LMO} + (ia || jb)^{LMO}, \quad (2)$$

$$\mathbf{B}_{ia,jb}^{LMO} = (ia || bj)^{LMO}. \quad (3)$$

(2), (3)式中に現れる Fock 行列要素、分子積分は全て LMO 基底で評価される。次に(1)式を効率的に解く方法を考える。我々はある種の分子において、強い紫外可視吸収ピークを示す電子遷移が発色団(chromophore: CR)を中心に起こる(すなわち励起が分子の一部に局在している)ことに注目した。この場合、CI 励起波動関数を構成する各励起行列式の内、発色団に局在した分子軌道間の励起に関するものが dominant な成分となるため、それ以外の分子軌道間励起に関する行列式は近似的にカットできる。その結果、最適化すべき CI 係数が少なくなり、解くべき行列方程式(2)の次元は減少するため計算コストの削減が期待できる。すなわち、励起状態波動関数を単純に

$$\begin{aligned} |\Psi'\rangle &= |\Psi\rangle + \left[\sum_i^{\text{occ} \in \text{CR}} \sum_m^{\text{vir} \in \text{CR}} + \sum_i^{\text{occ} \in \text{NC}} \sum_m^{\text{vir} \in \text{CR}} + \sum_i^{\text{occ} \in \text{CR}} \sum_m^{\text{vir} \in \text{NC}} + \sum_i^{\text{occ} \in \text{NC}} \sum_m^{\text{vir} \in \text{NC}} \right] C_{mi} |\Psi_i^m\rangle \\ &\rightarrow |\Psi\rangle + \sum_i^{\text{occ} \in \text{CR}} \sum_m^{\text{vir} \in \text{CR}} C_{mi} |\Psi_i^m\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

と近似する。これを局所励起近似(LEA)と呼ぶことにする。ところが(2)式内に Fock 行列要素が現れるため行列 \mathbf{A} は疎行列ではなくなり Davidson の対角化の収束速度に致命的な影響をもたらす。これを回避するために、まず発色団領域の LMO 行列 $\mathbf{L}(\mathbf{A})$ を用いた次の固有値問題を解き

$$\mathbf{L}^\dagger(\mathbf{A}) \mathbf{F}_{\text{AO}} \mathbf{L}(\mathbf{A}) \mathbf{V} = \lambda \mathbf{V} \quad (5)$$

$\mathbf{L}(\mathbf{A}) \mathbf{V}$ で表される新たな分子軌道基底 (これを LCMO と呼ぶ) を用いて \mathbf{A} 領域の MO を表現すると、 \mathbf{A} 行列の行列要素は次のように変換できる。

$$\mathbf{A}_{ia,jb}^{LCMO} = \delta_{ij} \delta_{ab} (E_{HF} + \lambda_a^{LCMO} - \lambda_i^{LCMO}) + (ia || jb)^{LCMO} \quad (6)$$

$$\mathbf{B}_{ia,jb}^{LCMO} = (ia \parallel bj)^{LCMO}. \quad (7)$$

結果、Fock 行列要素は行列 A から排除でき、行列 A と B は共に疎行列となる。その他の LEA 詳細なアルゴリズムは当日発表する。

[結果] 以上の近似手法を GAMESS に組み込み、Fig.1 に示す分子フラグメント(A: 発色団フラグメント, B: 非発色団フラグメント)を結合させた分子モデルを用いて LEA のパフォーマンスを検証した。LEA を用いた計算では発色団領域を A フラグメントと設定し計算を実行した。通常の TDHF (Full-TDHF)と LEA-TDHF を用いて低エネルギー領域許容電子遷移の励起エネルギー(ΔE)、遷移双極子モーメント $|\mu|$ 、振動子強度 f を計算した結果を Table 1 に示す。一部を除き LEA-TDHF の ΔE は Full-TDHF のそれと 0.2eV の誤差範囲内で、 $|\mu|$ 及び f については $\pm 20\%$ 程度の相対誤差範囲内で一致しており、まづまづの精度といえる。これまでの調査から(1) LEA を用いて Full-TDHF 励起波動関数を近似する場合 (4式)カットする行列式の寄与は全体の 1%未満でなければ Full-TDHF 解は精度良く再現できない、(2) ターゲット電子遷移が発色団領域内に十分に局在していない場合、LEA 近似解の誤差は急激に大きくなる、(3) 一般的な低エネルギー領域許容電子遷移の場合、ターゲット電子遷移に最も重要な分子軌道が完全に包含されるように発色団領域を設定すれば精度良く Full-TDHF 解を再現できる、などの結論を得ている。その他の詳細は当日発表する。また現在、LMP2 の高速積分変換アルゴリズムを利用した TDHF, TDDFT の計算理論を構築中であり、こちらの経過も当日に発表予定である。

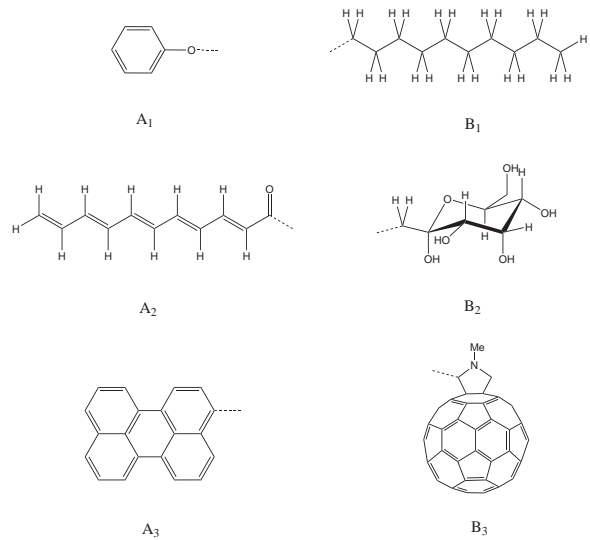


Fig. 1. The chemical structures of chromophore (A) and non-chromophore (B) parts. The calculated model compounds are made from a different combination of A and B parts.

TABLE I: The comparison of vertical excitation energies ΔE (eV), oscillator strengths f and transition dipole strengths $|\mu|$ (a.u.) associated with π - π^* electronic transitions in low energy region calculated by Full- and LEA-TDHF using 6-31G(d,p) basis set.

Compound	State	LEA-TDHF					Full-TDHF			
		ΔE (eV) ^{a)}	f ^{b)}	$ \mu $ (a.u.) ^{b)}	ΔE (eV)	f	$ \mu $ (a.u.)	Configuration (CI expansion coefficients)		
A1-B1	¹ B _a	8.11 (0.41)	0.717 (31.1)	1.900 (19.08)	7.70	1.040	2.348	H-1→L(0.45024), H→L+1(-0.41226)		
	¹ B _b	8.11 (0.29)	0.675 (-12.6)	1.843 (-4.21)	7.82	0.600	1.769	H-1→L+1(0.50228), H→L(0.34995)		
A1-B2	¹ B _a	7.84 (0.17)	0.723 (31.1)	1.941 (17.89)	7.67	1.050	2.363	H-1→L(0.45929), H→L+1(0.40456)		
	¹ B _b	8.00 (0.11)	0.652 (-19.1)	1.824 (-8.39)	7.88	0.547	1.683	H-1→L+1(0.55227), H→L(-0.28659)		
A2-B1	S ₁	3.92 (0.10)	2.358 (10.1)	4.952 (6.39)	3.83	2.624	5.290	H→L(0.64324), H-1→L+1(-0.20083)		
A2-B2	S ₁	3.80 (0.03)	2.467 (4.7)	5.149 (2.73)	3.77	2.589	5.293	H→L(0.64262), H-1→L+1(-0.20269)		
A2-B3	S ₁	3.92 (0.23)	2.374 (25.3)	4.973 (16.10)	3.69	3.178	5.927	H-3→L+3(0.54099), H-4→L+3(-0.30433), H-4→L+8(-0.17082)		
A3-B1	¹ B _{3u}	3.54 (0.15)	0.517 (19.1)	2.443 (12.01)	3.39	0.639	2.776	H→L(0.67195), H-1→L+1(0.17277)		
A3-B2	¹ B _{5u}	3.54 (0.17)	0.517 (19.1)	2.442 (12.32)	3.37	0.639	2.785	H→L(0.67289), H-1→L+1(0.16976)		
A3-B3	¹ B _{3u}	3.57 (0.20)	0.517 (34.3)	5.911 (37.89)	3.38	0.787	9.516	H→L+3(0.66375)		

a) The energy differences of ΔE between Full- and LEA-TDHF are written in parenthesis

b) The relative errors of LEA-TDHF f and $|\mu|$ are written in parenthesis