

分割統治(DC)法に基づく周波数依存分極率の計算手法の開発

(早大先進理工) 眞嗣貴, 小林正人, 中井浩巳

【緒言】

分割統治(DC)法は、半経験的手法や密度汎関数理論(DFT)などの SCF 計算に対する $O(N)$ 法として Yang ら[1,2]により開発された。当研究室ではこれまでに、Hartree-Fock (HF)交換項を含む計算に対する検証[3,4]、さらにエネルギー密度解析(EDA) [5]との組合せによる電子相関法への理論の発展を行ってきた[6-8]。しかし、エネルギー以外の物性値に対する検証は十分には行われてこなかった。そこで本研究では、高分子機能性材料の周波数依存誘電率、屈折率、透明性などの機能特性に影響する周波数依存分極率に注目し、DC 法に基づく計算法を開発した。具体的には時間依存 HF (TDCPHF)法を DC 法に拡張した DC-TDCPHF 法を開発し、GAMESS に実装して計算を行った。

【DC-TDCPHF 法の理論】

DC 法では、全系ではなく部分系に対する Fock 行列を対角化することにより、 $O(N)$ を達成している。全系の密度行列 \mathbf{D} は局在化した部分系 α の密度行列 \mathbf{D}^α の和として表されるため、Fock 行列作成のコストも $O(N^2)$ まで減らすことができる。部分系 α の密度行列は、中心領域にバッファ領域を加えた局在化領域で定義される。

$$D_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha}, D_{\mu\nu}^{\alpha} \cong 2p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\epsilon_F - \epsilon_i^{\alpha}) C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha} \quad (1)$$

ここで \mathbf{p}^{α} は分割行列、 ϵ_F は Fermi 準位、 $f_{\beta}(x)$ は Fermi 関数である。Fermi 準位は全電子数を保存するように決定する。

周波数依存分極率 $\alpha(\omega)$ は、系の振動電場に対応する電気分極の線形応答係数として定義され、系の電子状態の一次応答密度行列 $\mathbf{D}(\pm\omega)$ から次式により計算される。

$$\alpha(\omega) = -Tr[\mathbf{H}^1 \mathbf{D}(\pm\omega)] \quad (2)$$

\mathbf{H}^1 は双極子モーメント行列で、

$$H_{\mu\nu}^1 = -\langle \chi_{\mu} | e \cdot \mathbf{r} | \chi_{\nu} \rangle \quad (3)$$

と定義され、 $\mathbf{D}(\pm\omega)$ は密度行列の摂動として計算される。DC-TDCPHF 法では、摂動密度行列 $\mathbf{D}(\pm\omega)$ に対しても非摂動密度行列 \mathbf{D} と同様、部分系による分割を行い、計算コストの減少を図る。

Fig. 1 に DC-TDCPHF 計算の手続きを示す。 $\mathbf{F}(\pm\omega)$ は Fock 行列の 1 次摂動、 \mathbf{C}^0 と $\mathbf{C}(\pm\omega)$ は係数行列とその一次摂動、 $\mathbf{U}(\pm\omega)$ は $\mathbf{C}(\pm\omega) = \mathbf{C}^0 \mathbf{U}(\pm\omega)$ と定義される変換行列、添え字の α は部分系におけるそれぞれの行列を示す。

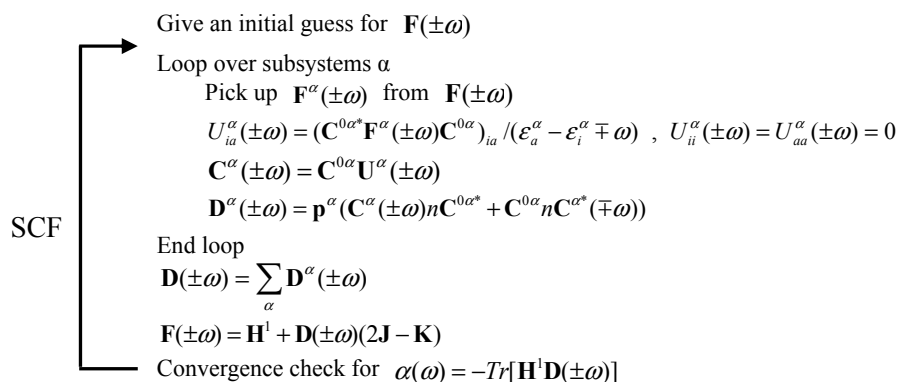


Fig. 1. Procedure of DC-TDCPHF method

【結果】

DC-TDCPHF 法を独自に実装した GAMESS プログラムを用いて、 π 共役系であるポリエン鎖 (Fig. 2) の計算を行った。二重結合間の二つの炭素とそれらに結合する水素からなるユニット (CH=CH) を部分系とし、バッファサイズをユニットごとに変化させて DC-TDCPHF 計算を行った。基底関数は 6-31G を用いた。

Fig. 3 に、ポリエン鎖 $C_{60}H_{62}$ 分子の全エネルギー (E_{tot}) 及び静的分極率 (α_0)、周波数依存 ($\omega = 0.05$ a.u.) 分極率 ($\alpha_{0.05}$) の従来法からの誤差に対するバッファサイズ依存性を示す。いずれのプロパティもバッファが大きくなるにつれて誤差が指数関数的に減少していくことがわかる。エネルギー誤差が 1 mHartree 以下となるバッファ 7 ユニットでは、分極率の誤差は ~ 50 a.u. ($\leq 2\%$) まで減少する。

Fig. 4 に、ポリエン鎖 $C_{60}H_{62}$ 分子に対して、振動電場の周波数を変化させて DC-TDCPHF 及び従来の TDCPHF 計算を行ったときの周波数依存分極率を示した。バッファの大きさは 7 ユニットとした。CIS 計算により求めたこの分子の最低励起エネルギーは 0.106 a.u. である。周波数が励起エネルギーに近づくにつれ、分極率が発散していく様子が見られる。DC-TDCPHF 計算についても従来法と同様に励起による周波数依存分極率の発散が記述できているが、周波数が励起エネルギーに近づくにつれ分極率の誤差が多少大きくなっていることがわかる。

Fig. 5 に、ポリエン鎖 C_nH_{n+2} 分子に対して DC-TDCPHF 及び従来の TDCPHF 計算の SCF1 回あたりの計算時間を示す。従来法と比べ計算コスト、特に、スケーリングが $O(n^{2.57})$ から $O(n^{1.97})$ に減少していることがわかる。

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [2] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).
- [3] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007).
- [4] T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Mol. Phys.* **105**, 2799 (2007).
- [5] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).
- [6] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).
- [7] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).
- [8] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **129**, 044103 (2008).

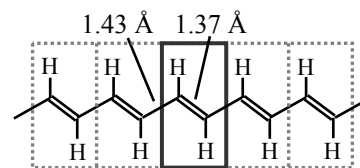


Fig. 2. Polyene chain C_nH_{n+2}

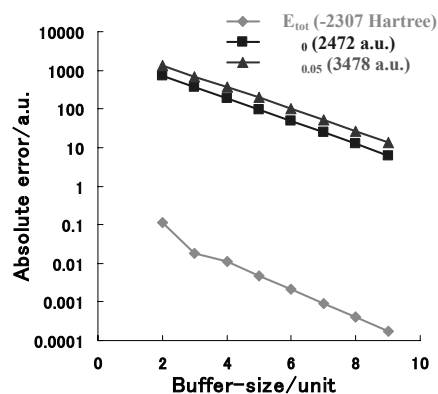


Fig. 3. Buffer-size dependences of absolute errors of total energy and polarizability of polyene chain $C_{60}H_{62}$ by DC-TDCPHF method from conventional TDCPHF.

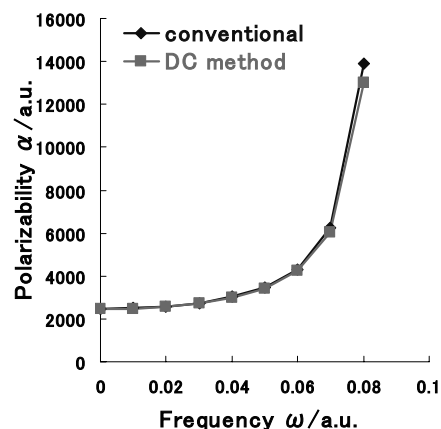


Fig. 4. Frequency dependence of dynamic polarizability of polyene chain $C_{60}H_{62}$ by DC-TDCPHF method from conventional TDCPHF.

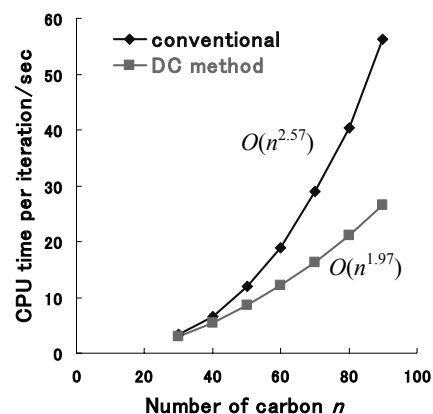


Fig. 5. System-size dependence of CPU time per iteration in DC-TDCPHF and conventional TDCPHF calculations of polyene chains.