3P134

Elongation－TDHF 法の開発と大規模一次元系への応用

（九大院・総理工 [1], JST-CREST[2]）○Gu Feng Long[1], 吉澤輝高 [1], 青木百合子 [1,2]

【序】これまで我々は、大規模系を効率的で高精度に計算できる Elongation 法と finite-field (FF) 法を組合せて利用することにより、ポルフィリン鎖や DNA 鎖などの大規模系の静的分極率αと静的超分極率β, γを計算してきた。 本研究では、Elongation 法と Time-dependent Hatree-Fock (TDHF)法を組合せた Elongation-TDHF 法を開発し、周波数依存分極率αを計算する。

【理論】理論的には Elongation 法は、領域局在分子軌道(RLMO)を得る過程と相互作用領域の Hartree-Fock 方程式を解く過程に分けることができる。この 2 つの過程で必要なパラメータを外場で摂動展開し、摂動に関して 0 次、1 次の方程式を得れば良い。

[1] 領域局在軌道を得る過程の摂動展開

出発クラスター(凍結領域 A＋活性領域 B)の領域局在分子軌道$\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}}$は、

(1) $\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}}(\mathrm{A+B}) = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{T}\mathbf{U}$

より求められる。ここで、 $\mathbf{X}$ は

(2) $\mathbf{X} = \mathbf{V}\boldsymbol{\varepsilon}^{1/2}\mathbf{V}^{\dagger}$, $\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A+B})\mathbf{V} = \mathbf{V}\boldsymbol{\varepsilon}$

であり、摂動展開に無関係である。

(1)の $\mathbf{T}$ は、密度行列

(3) $\mathbf{D}^{\mathrm{AO}} = \mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{A+B})\mathbf{d}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{CMO}\dagger}(\mathrm{A+B})$

を直交化した密度行列

(4) $\mathbf{D}^{\mathrm{OAO}} = \mathbf{X}\mathbf{D}^{\mathrm{AO}}\mathbf{X}^{\dagger} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{\mathrm{AA}}^{\mathrm{OAO}} & \mathbf{D}_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{OAO}} \\ \mathbf{D}_{\mathrm{BA}}^{\mathrm{OAO}} & \mathbf{D}_{\mathrm{BB}}^{\mathrm{OAO}} \end{pmatrix}$

を考え、(4)のブロック対角項

(5) $\mathbf{D}_{\mathrm{AA}}^{\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{\mathrm{A}} = \boldsymbol{\tau}^{\mathrm{A}}\mathbf{T}^{\mathrm{A}}$

(6) $\mathbf{D}_{\mathrm{BB}}^{\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{\mathrm{B}} = \boldsymbol{\tau}^{\mathrm{B}}\mathbf{T}^{\mathrm{B}}$

の固有ベクトルを用いて

(7) $\mathbf{T} = \mathbf{T}^{\mathrm{A}} \oplus \mathbf{T}^{\mathrm{B}}$

と表される。

(1)の $\mathbf{U}$ は、次の領域軌道(RO)密度

(8) $\mathbf{D}^{\mathrm{RO}} = \mathbf{T}^{\dagger}\mathbf{D}^{\mathrm{OAO}}\mathbf{T}$

の固有ベクトル

(9) $\mathbf{D}^{\mathrm{RO}}\mathbf{U} = \mathbf{d}\mathbf{U}$

である。

(1)のパラメータを次のように展開する。

(10) $$\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}} = \mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}} + \lambda e^{i\omega t}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{RLMO}} + \lambda e^{-i\omega t}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(-)\mathrm{RLMO}} + \cdots$$

(11) $$\mathbf{T}^{\mathrm{A}} = \mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}} + \lambda e^{i\omega t}\mathbf{T}^{(+)\mathrm{A}} + \lambda e^{-i\omega t}\mathbf{T}^{(-)\mathrm{A}} + \cdots$$

(12) $$\mathbf{U} = \mathbf{U}^{(0)} + \lambda e^{i\omega t}\mathbf{U}^{(+)} + \lambda e^{-i\omega t}\mathbf{U}^{(-)} + \cdots$$

これより最終的に 1 次の RLMO を得る。

(13) $$\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(\pm)\mathrm{RLMO}}(\mathrm{A+B}) = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{T}^{(0)}\mathbf{U}^{(\pm)} + \mathbf{X}^{-1}\mathbf{T}^{(\pm)}\mathbf{U}^{(0)}$$

次に(5)を展開すると、

(14) $$\mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}\dagger}\mathbf{D}_{\mathrm{AA}}^{(0)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(\pm)\mathrm{A}} + \mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}\dagger}\mathbf{D}_{\mathrm{AA}}^{(\pm)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}} + \mathbf{T}^{(\mp)\mathrm{A}\dagger}\mathbf{D}_{\mathrm{AA}}^{(0)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}} = \boldsymbol{\lambda}^{(\pm)\mathrm{A}}$$

となる。ここで、

(15) $\mathbf{T}^{(\pm)\mathrm{A}} = \mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}}\mathbf{V}^{(\pm)\mathrm{A}}$

と書くと、(14)を変形できて、結局

(16) $$\left(\mathbf{V}^{(\pm)\mathrm{A}}\right)_{ij} = \frac{\left(\mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}\dagger}\mathbf{D}_{\mathrm{AA}}^{(\pm)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(0)\mathrm{A}}\right)_{ij}}{\boldsymbol{\lambda}_{j}^{(0)\mathrm{A}} - \boldsymbol{\lambda}_{i}^{(0)\mathrm{A}}} \quad \left(i \in \mathrm{Occ} \wedge j \in \mathrm{Vir}\right) \ \mathrm{or}\left(i \in \mathrm{Vir} \wedge j \in \mathrm{Occ}\right)$$

のように計算できる。B も同様に得られる。

次に(8)を展開すると、

(17) $$\mathbf{D}^{(\pm)\mathrm{RO}} = \mathbf{T}^{(0)\dagger}\mathbf{D}^{(0)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(\pm)} + \mathbf{T}^{(0)\dagger}\mathbf{D}^{(\pm)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(0)} + \mathbf{T}^{(\mp)\dagger}\mathbf{D}^{(0)\mathrm{OAO}}\mathbf{T}^{(0)}$$

であり、(9)を展開すると、

(18) $$\mathbf{U}^{(0)\dagger}\mathbf{D}^{(0)\mathrm{RO}}\mathbf{U}^{(\pm)} + \mathbf{U}^{(0)\dagger}\mathbf{D}^{(\pm)\mathrm{RO}}\mathbf{U}^{(0)} + \mathbf{U}^{(\mp)\dagger}\mathbf{D}^{(0)\mathrm{RO}}\mathbf{U}^{(0)} = \mathbf{0}$$

となる。ここで、

(19) $\mathbf{U}^{(\pm)} = \mathbf{U}^{(0)}\mathbf{W}^{(\pm)}$

と書くと、(18)を変形できて、結局

$$\left(\mathbf{W}^{(\pm)}\right)_{ij} = \frac{\left(\mathbf{U}^{(0)\dagger}\mathbf{D}^{(\pm)\mathrm{RO}}\mathbf{U}^{(0)}\right)_{ij}}{\mathbf{d}_j^{(0)} - \mathbf{d}_i^{(0)}} \quad \left(i \in \mathrm{Occ} \wedge j \in \mathrm{Vir}\right) \ \mathrm{or} \left(i \in \mathrm{Vir} \wedge j \in \mathrm{Occ}\right) \tag{20}$$

のように計算できる。

[2] Elongation-TDHF 方程式

Elongation 法での TDHF 方程式を得るために、まず出発クラスター(凍結領域 A＋活性領域 B)と付加されるモノマーM からなる系(A+B+M)を考える。この系の通常の TDHF 方程式は次のように書ける。

$$\begin{aligned}&\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\\ &-i\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\\ &=\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{\mathrm{CMO}}\end{aligned} \tag{21}$$

(21)に次式で表されるユニタリ変換

$$\begin{aligned}&\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\\ &=\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\end{aligned} \tag{22}$$

を代入し、領域 A 部分を分離すると、

(23)

$$\begin{aligned}&\left[\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}\dagger}(\mathrm{B{+}M})\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}}(\mathrm{B{+}M})\right]\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{B{+}M})\\ &-i\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}\dagger}(\mathrm{B{+}M})\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}}(\mathrm{B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{B{+}M})\\ &=\left[\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}\dagger}(\mathrm{B{+}M})\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}}(\mathrm{B{+}M})\right]\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{\mathrm{CMO}}(\mathrm{B{+}M})\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{\mathrm{CMO}}\end{aligned}$$

を得る。この時、次の関係式が成り立っていることに注意する。

$$\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}} = \mathbf{1} \tag{24}$$

次に、(23)の各パラメータを摂動展開する。

$$\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{RLMO}} = \mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}} + \lambda e^{i\omega t}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{RLMO}} + \lambda e^{-i\omega t}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(-)\mathrm{RLMO}} + \cdots \tag{25}$$

$$\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}} = \mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{AO}} + \lambda e^{i\omega t}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{AO}} + \lambda e^{-i\omega t}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(-)\mathrm{AO}} + \cdots \tag{26}$$

$$\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{\mathrm{CMO}} = \mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}} + \lambda e^{i\omega t}\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(+)\mathrm{CMO}} + \lambda e^{-i\omega t}\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(-)\mathrm{CMO}} + \cdots \tag{27}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{\mathrm{CMO}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{(0)\mathrm{CMO}} + \lambda e^{i\omega t}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{(+)\mathrm{CMO}} + \lambda e^{-i\omega t}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{(-)\mathrm{CMO}} + \cdots \tag{28}$$

最終的に、1 次の Elongation-TDHF 方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned}&\left(\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}}\right)\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(+)\mathrm{CMO}}\\ &+\left(\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{RLMO}}\right.\\ &+\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}}\\ &\left.+\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(-)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}}\right)\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}}\\ &+\omega\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(+)\mathrm{CMO}}\\ &+\omega\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{RLMO}}\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}}\\ &=\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{(+)\mathrm{CMO}} + \mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(+)\mathrm{CMO}}\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{CMO}}^{(0)\mathrm{CMO}}\end{aligned} \tag{29}$$

ここで、混合係数行列 $\mathbf{R}_{\mathrm{CMO}}^{(\pm)\mathrm{CMO}}$ を

$$\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(\pm)\mathrm{CMO}} = \mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}}\mathbf{R}_{\mathrm{CMO}}^{(\pm)\mathrm{CMO}} \tag{30}$$

のように定義し、

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{F}}_{\mathrm{RLMO}}^{(+)\mathrm{RLMO}} \equiv\ &\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}\dagger}\left[\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{AO}} + \omega\mathbf{S}_{\mathrm{AO}}^{\mathrm{AO}}\right]\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{RLMO}}\\ &+\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(+)\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}}\\ &+\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(-)\mathrm{RLMO}\dagger}\mathbf{F}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{AO}}\mathbf{C}_{\mathrm{AO}}^{(0)\mathrm{RLMO}}\end{aligned} \tag{31}$$

で $\tilde{\mathbf{F}}_{\mathrm{RLMO}}^{(+)\mathrm{RLMO}}$ を定義すると、$\mathbf{R}_{\mathrm{CMO}}^{(\pm)\mathrm{CMO}}$ は

(32)

$$\left(\mathbf{R}_{\mathrm{CMO}}^{(\pm)\mathrm{CMO}}\right)_{ij} = \frac{\left[\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}\dagger}(\mathrm{B{+}M})\mathbf{F}_{\mathrm{RLMO}}^{(\pm)\mathrm{RLMO}}\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(0)\mathrm{CMO}}(\mathrm{B{+}M})\right]_{ij}}{\boldsymbol{\varepsilon}_j^{(0)} - \boldsymbol{\varepsilon}_i^{(0)} \mp \omega} \quad \left(i \in \mathrm{Occ} \wedge j \in \mathrm{Vir}\right) \ \mathrm{or} \left(i \in \mathrm{Vir} \wedge j \in \mathrm{Occ}\right)$$

のように書ける。最終的に $\mathbf{C}_{\mathrm{RLMO}}^{(\pm)\mathrm{CMO}}$ を使って

$$\begin{aligned}&\boldsymbol{\alpha}(\mp\omega;\pm\omega)\\ &=-\mathrm{Tr}\left[\mathbf{H}_{\mathrm{AO}}^{(\pm)\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\mathbf{P}_{\mathrm{AO}}^{(\mp)\mathrm{AO}}(\mathrm{A{+}B{+}M})\right]\end{aligned} \tag{33}$$

を計算する。

【結果】Table 1 は、従来の方法(CNV)と Elongation (ELG)法での POM 結晶の分極率の結果である(Basis set: 6-31G)。

Table 1. Polarizabilities for POM crystal.

Method	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
CNV-TDHF	8.4590	32.3614	41.6113
ELG-TDHF (5)	8.4593	32.3616	41.6080
CNV-TDHF	15.5076	59.3705	78.0778
ELG-TDHF (10)	15.5076	59.3703	78.0774

括弧内の値は出発クラスターの数である。

ELG-TDHF の値は CNV-TDHF の値とよく一致することがわかる。