

局所的に相関した軌道に基づく分極伝播関数法

(金沢大院・自然) ○齋藤雅明, 井田朋智

[序]

分極伝播関数法は Bethe-Salpeter 方程式 (BSE) に従って, 時間依存型 Hartree-Fock (TDHF) 法を一次の展開とする一連のヒエラルキーを構成し, これまで分極率, 核スピンスピン結合定数及び垂直励起エネルギーの算定に用いられてきた. ただ TDHF では, 1particle-1hole (1p-1h) 励起に加えて, 非物理的な 1h-1p 励起も考慮する為, より単純な近似である Tamm-Dancoff 近似 (TDA) よりも励起エネルギー計算において再現性に劣る事が知られている. TDHF の改良としては密度汎関数理論に基づいた, 安価且つ精度の良い TDDFT が注目されているが, Schirmer の指摘に依ればその線形応答としての定式化は厳密ではない¹. 一方で, 厳密に定式化された BSE に従う展開として Oddershede らによる 2p-2h 及び 2h-2p 励起を繰り込み, TDHF 空間を 2 次まで考慮する 2 次分極伝播関数法 (SOPPA) がある². SOPPA では TDHF において見られる不安定性が消失し, 計算上 iterative-N⁵ オーダーのコストであり, 数値的には多くの閉殻分子に対して EOM-CCSD と比して 0.3eV 以内の誤差で垂直励起過程を記述可能である. しかしながら SOPPA は, (1p-1h)-(1h-1p) 結合ブロックに大きな $(vv|vv)$ タイプの積分を含み, 非エルミート型固有値問題に帰着される等の問題点を抱える. だが, SOPPA の抱えるこれらのデメリットは全て Schirmer の代数的作図伝播関数法 (ADC) によって回避される³. ADC では分極伝播関数に寄与する非物理的な励起に関するダイアグラムを全て除去し, 1h-1p 励起を完全にデカップルする. 結果として得られる Jacobi 行列はエルミートとなり, 先に述べた大きな積分のリストも必要としない. 1 次 ADC 行列より得られる励起エネルギーは TDA/CIS と一致し, 2 次の展開である ADC(2) は励起状態に対する結合クラスター理論と関連しており, 同じく 2 次の理論である Head-Gordon らによる CIS(D) の iterative な拡張の一つと捉えられる. 実際, 2 次 ADC 行列は CIS(D) における 2 次の補正項と類似した構造を持つ. ただ CIS(D) と異なり, ADC は伝播関数である為, 励起エネルギーだけでなく分極率等の計算にも用いる事が出来, より適用範囲は広い.

電子相関の取り込みには正準 MO に基づかない方法もある. 正準 MO の代わりに, Pipek らの方法⁴ に従い局在化された MO を用いる事で, 多くの場合に, MP2 や CCSD 計算において励起配置が基底状態に混入する振幅を, 寄与の大きな部分と小さな部分とに分割する事が出来る. その上で, 被占 MO ψ_i からの励起を ψ_i の全占有数に対して AO の寄与の大きな原子団よりなる仮想ドメイン $\{i\}$ 内に限定する事で, 寄与の小さな振幅をスクリーニングする事が可能である. 被占 MO 対 (ψ_i, ψ_j) の励起については $\{ij\} = \{i\} \cup \{j\}$ として対ドメインを定義し, $\{ij\}$ 内のみに限定する事で, 振幅 t_i^a 及び t_{ij}^{ab} を非常に疎なリストとして扱う事が可能となり, この特徴を生かす事で振幅を含むテンソル量同士の縮約計算における操作数を大幅に減ずる事が出来る. こういった局所相関の方法は基底状態に対しては非常に有効であり, 正準 MO を用いた計算とほぼ同等の結果を得る事が可能である⁵. また励起状態に対しても, 全く同じ局在化及びドメインの手続きに基づく EOM-CCSD, CIS(D) プログラムが作成され, その有効性が検証されているが⁶, ADC については未だ, そういった報告は成されていない.

そこで本発表ではまず, ADC(2) が同じく 2 次の方法である CIS(D), SOPPA 及び CC2 と比較して励起エネルギーの再現性において遜色無い事を示す. 次いで ADC(2) に対して, CIS(D) と同様なアプローチで局所相関を考慮した local-ADC(2) の数値結果を示し, その有効性について報告する.

[理論]

CIS(D) の 2 次の補正エネルギー項は

$$\omega^{(D)} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} (u_{ij}^{ab})^2 / (\omega_{CIS} - \Delta_{ij}^{ab}) + \sum_{ia} b_i^a v_i^a$$

と与えられる。ここで $\{b_i^a\}$ は CIS の波動関数であり、 $\{v_i^a\}$ は基底状態に対する 1 次の振幅 $\{k_{ij}^{ab}\}$ を含み、 $\{u_{ij}^{ab}/(\omega_{CIS} - \Delta_{ij}^{ab})\}$ は励起状態に対する 1 次の振幅を表す。各被占 MO 対 (ψ_i, ψ_j) 毎に文献⁶ で書かれている手続きに従って、対ドメイン $\{ij\}$ に対する直交補空間内で \mathbf{k}_{ij} 及び \mathbf{u}_{ij} を作り、MO 表示に戻す事で $\omega^{(D)}$ に局所相関の導入が成される。

ADC(2) の σ -方程式

$$\sigma(\omega)_{ia}^{(I)} = \sum_{jb} (\mathbf{A}_{PP})_{ia,jb} b_{jb}^{(I)} + \sum_{kcl d} (\mathbf{C}_{SP}^\dagger)_{ia,kcl d} (\mathbf{D}_{SS}(\omega)^{-1})_{kcl d,kcl d} \sum_{jb} (\mathbf{C}_{SP})_{kcl d,jb} b_{jb}^{(I)}$$

における第 1 項は \mathbf{k} を含み、第 2 項における $\mathbf{C}_{SP} \mathbf{b}^{(I)}$ は \mathbf{u} と類似した中間データを含む。そこで local-ADC(2) では予め iterative な local-MP2 計算から振幅 \mathbf{k} を決定しておき、block-Davidson 法の各ステップ毎に \mathbf{u} と類似した中間データを局在化し、ADC 行列を自己無撞着に対角化して励起エネルギーを算出する。局在化及びドメインの手続きは全て文献⁶ に準じて行う。

[結果]

Table1 及び 2 にジボランとテトラフルオロエチレンに対する正準 MO を用いた方法より得られた 1 重項励起エネルギーの値を示す。ジボランについては 1 次の理論である TDA/CIS に対して導入される 2 次の項の寄与が、どの状態に対しても 1eV 以下であり、2 次の方法である CIS(D), ADC(2), SOPPA, CC2 より得られる値はどれも CCSD と良く一致している。その一方でテトラフルオロエチレンについては、2 次の補正の寄与が 2eV を超える状態がある等、2 電子励起配置の寄与が大きい。2 次の理論の値は CCSD から最大で 0.5eV 程度乖離する事から、3 電子励起以上の寄与が強く、多配置性が重要と考えられる。2 電子励起までを考慮する事で、主要な相関を取り込める系に対しては 2 次の理論は CCSD に対する非常に良い近似である事が言える。

局在化軌道に基づいた local-ADC の数値結果については当日、会場にて報告する。

Table1 Vertical excitation energies / eV for diborane calculated with aug-cc-pVDZ basis.

| | ¹ B _{3g} | ¹ B _{2g} | ¹ B _{1g} | ¹ A _u | ¹ B _{2u} | ¹ B _{3u} | ¹ A _g | ¹ A _g | ¹ B _{3u} | ¹ B _{3g} | ¹ B _{2u} | ¹ B _{1u} | ¹ B _{1u} |
|---------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| TDA/CIS | 8.12 | 9.27 | 9.61 | 8.68 | 10.21 | 10.37 | 10.42 | 10.53 | 10.99 | 11.43 | 11.50 | 11.54 | 11.54 |
| CIS(D) | 7.39 | 8.74 | 8.98 | 9.07 | 9.72 | 9.80 | 9.71 | 9.86 | 10.35 | 10.73 | 10.78 | 10.95 | 10.86 |
| ADC(2) | 7.36 | 8.69 | 8.98 | 9.05 | 9.71 | 9.81 | 9.74 | 9.88 | 10.39 | 10.77 | 10.91 | 10.97 | 10.83 |
| SOPPA | 7.32 | 8.64 | 8.97 | 9.03 | 9.70 | 9.80 | 9.74 | 9.86 | 10.38 | 10.77 | 10.77 | 10.97 | 10.82 |
| CC2 | 7.31 | 8.64 | 8.95 | 9.03 | 9.68 | 9.78 | 9.71 | 9.84 | 10.36 | 10.74 | 10.79 | 10.95 | 10.80 |
| CCSD | 7.16 | 8.50 | 8.88 | 8.85 | 9.67 | 9.75 | 9.67 | 9.76 | 10.28 | 10.75 | 10.64 | 10.93 | 10.70 |

Table2 Vertical excitation energies / eV for tetrafluoroethylene calculated with aug-cc-pVDZ basis.

| | ¹ B _{3g} | ¹ B _{2g} | ¹ A _g | ¹ B _{3u} | ¹ B _{3g} | ¹ B _{1u} | ¹ B _{3u} | ¹ A _u | ¹ B _{2g} | ¹ B _{2u} | ¹ B _{2u} | ¹ B _{1g} | ¹ B _{1g} |
|---------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| TDA/CIS | 7.51 | 9.00 | 9.06 | 9.51 | 9.95 | 10.44 | 10.42 | 10.55 | 10.80 | 10.95 | 12.71 | 14.16 | 14.29 |
| CIS(D) | 7.20 | 7.91 | 8.28 | 8.96 | 9.14 | 9.49 | 9.71 | 9.69 | 9.77 | 9.84 | 11.85 | 11.81 | 11.44 |
| ADC(2) | 7.02 | 7.86 | 8.18 | 8.97 | 9.06 | 9.41 | 9.74 | 9.59 | 9.69 | 9.82 | 11.63 | 11.76 | 11.33 |
| SOPPA | 6.97 | 7.84 | 8.17 | 8.62 | 9.04 | 9.40 | 9.74 | 9.56 | 9.69 | 9.77 | 11.61 | 11.75 | 11.32 |
| CC2 | 6.94 | 7.77 | 8.13 | 8.77 | 8.98 | 9.34 | 9.71 | 9.52 | 9.61 | 9.71 | 11.66 | 11.78 | 11.44 |
| CCSD | 7.12 | 8.08 | 8.47 | 9.07 | 9.30 | 9.72 | 9.67 | 9.91 | 9.70 | 9.96 | 11.97 | 12.28 | - |

[文献]

- ¹ J. Schirmer, A. Dreuw, Phys. Rev. A 75(2007) 022513.
- ² J. Oddershede, P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 66(1977) 1541.
- ³ J. Schirmer, Phys. Rev. A 26(1981) 2395.
- ⁴ J. Pipek, P. G. Mezey, J. Chem. Phys. 90(1989) 4916.
- ⁵ C. Hampel, H. -J. Werner, J. Chem. Phys. 104(1996) 6286.
- ⁶ T. D. Crawford, R. A. King, Chem. Phys. Lett. 366(2002) 611.