

非局所励起状態に対する分割統治(DC)型線形スケーリング法の開発

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)中井 浩巳^{1,2,3}, 吉川 武司¹, 野中 佑太郎¹Development of divide-and-conquer based linear-scaling method
for non-local excited states(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², CREST, JST Agency³)Hiromi Nakai^{1,2,3}, Takeshi Yoshikawa¹, Yutaro Nonaka¹

【緒言】

通常の量子化学計算は、系が大きくなるにしたがって計算コストが飛躍的に増大し、計算が困難となる。この問題を克服するために、分割統治(DC)法(1991年、Yang)、エロンゲーション(ELG)法(1991年、今村、青木)、分子仕立(MT)法(1994年、Gadre)、フラグメント分子軌道(FMO)法(1999年、北浦)などの分割型計算理論が開発されてきた。我々のグループでも、DC法とエネルギー密度解析(EDA)を組み合わせることにより、MP2,CCSD,CCSD(T)などの電子相関計算の線形スケーリングを達成してきた。一方、励起状態計算に対する線形スケーリング法は発展途上であり、分割型計算理論の拡張が報告されているが、(A)部分系内の局所励起しか取り扱えない、(B)結合の切断に伴う非物理的な励起状態が現れるなどの欠点がある。そこで本研究では、非局所励起を取り扱うための線形スケーリング法の開発を検討する。

【理論】

[1] DC-TDHF

ここでは、最も簡単な励起状態計算である時間依存ハートリー・フォック(TDHF)について示すが、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)への拡張は容易である。TDHF計算は、線形応答より導かれた固有値問題を解く場合が一般的である。DC法では、部分系 s ごとに次式を解く。

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

[2] DC-TDCPHF

周波数依存分極率は、外部振動場に対する応答であり、次の結合摂動(CP)方程式、TDCPHFを自己無撞着場(SCF)的に解くことにより求められる。そして、励起エネルギーは周波数分極率が発散する極として求められる。DC法を適用すると、次のDC-TDCPHF方程式が得られる。

$$\mathbf{F}^{(\pm),s} \mathbf{C}^{(0),s} + \mathbf{F}^{(0),s} \mathbf{C}^{(\pm),s} \pm \omega \mathbf{S}^s \mathbf{C}^{(\pm),s} = \mathbf{S}^s \mathbf{C}^{(\pm),s} \mathbf{E}^{(0),s} + \mathbf{S}^s \mathbf{C}^{(0),s} \mathbf{E}^{(\pm),s} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{F}, \mathbf{C}, \mathbf{S}, \mathbf{E}$ はそれぞれフォック行列、MO係数行列、重なり行列、軌道エネルギーであり、添え字(0),(±)はそれぞれ無摂動および1次摂動を表す。全摂動密度行列 $\mathbf{P}^{(\pm)}$ は、部分系の密度行列に分割行列 \mathbf{p}^s を作用させて求める。

$$\mathbf{P}^{(\pm)} = \sum_s \mathbf{p}^s \left[\mathbf{C}^{(\pm),s\dagger} \mathbf{n}^s \mathbf{C}^{(0),s} + \mathbf{C}^{(0),s\dagger} \mathbf{n}^s \mathbf{C}^{(\mp),s} \right] \quad (3)$$

周波数依存分極率は、MO表示の遷移双極子モーメント \mathbf{D} を用いて次式から求められる

$$\alpha(\omega) = \text{Tr} \left[\mathbf{P}^{(\pm)} \mathbf{D} \right] \quad (4)$$

[3] DC-RPA

TDCPHF 方程式と等価な結果を与える表式として、乱雑位相近似(RPA)型の表式が知られている。これに DC を適用すると、部分系に対する結合行列 $U^{(+),s}$ (ただし、 $C^{(\pm),s} = C^{(0),s}U^{(\pm),s}$, $U^{(\pm),s} + U^{(\mp),s\dagger} = 0$) に対する 1 次方程式となる。

$$\left[\omega^2 I^s - (A^s - B^s)(A^s + B^s) \right] U^{(+),s} = 2(A^s - B^s)D^s \quad (5)$$

ここで、 D^s は部分系の MO を用いた遷移双極子モーメントであり、 A^s, B^s は(1)式と等しい。

[4] DC-GF

外部振動場ごとに RPA 方程式を解く代わりに、グリーン関数を用いて書き換えられる。グリーン関数は無摂動状態((1)式と等価)の固有値・固有ベクトルを用いて表すことができる。DC 法を適用するとグリーン関数 $G^{(+),s}$ および結合行列 $U^{(+),s}$ は次式のように計算される。

$$G^{(+),s} \equiv \left[\omega^2 I^s - (A^s - B^s)(A^s + B^s) \right]^{-1} = L^s \left[\omega^2 I^s - \lambda^s \right]^{-1} L^{s\dagger} \quad (6)$$

$$U^{(+),s} = 2G^{(+),s}(A^s - B^s)D^s \quad (7)$$

ここで、 λ^s, L^s は $(A^s - B^s)(A^s + B^s)$ の固有値・固有ベクトルである。

【結果と考察】

表 1 は、置換ポリエチレン($(H_2N)C_{20}H_{40}(COOH)$ (図 1)) に対して、TDHF, DC-TDHF, TDCPHF, DC-TDCPHF 計算により求めた励起エネルギーを示している。DC 法は図 1 のように 4 個の部分系に分割し、バッファ領域として隣接 1 ユニットの考慮した。基底関数は 6-31G** である。いずれの方法でも、TDHF 計算の結果を比較的良く再現している。しかし、DC-TDHF 計算では $3^1A'$ 状態の振動子強度をかなり過大評価している。非物理的な状態は、DC-TDHF 計算では多数現れたが、DC-TDCPHF 計算では現れなかった。

次に、フッ化水素クラスター($(HF)_n$) に対する各手法の計算時間を図 2 に示す。DC 法は HF モノマーを部分系とし、バッファ領域として隣接 1 ユニットの考慮した。基底関数は 6-31G である。従来法および DC 法に対する TDCPHF, GF 計算では、振動電場 50 個に対する計算時間である。いずれの方法も従来法に比べ DC 法により計算時間が短くなっている。特に、DC-GF 法は非物理状態なども問題も解決され、同時にかなりの高速化も達成されていることがわかる。

Table 1. Excitation energies (eV) of $(H_2N)C_{20}H_{40}(COOH)$ calculated by TDHF, DC-TDHF, TDCPHF, and DC-TDCPHF methods.

State	Main Configuration	TDHF	DC-TDHF	TDCPHF	DC-TDCPHF
$1^1A''$	$n(O) - \pi^*(C=O)$	6.34 (0.001)	6.31 (0.004)	6.35	6.35
$2^1A'$	$n(N) - \sigma^*(N-H)$	8.93 (0.009)	9.09 (0.009)	8.84	8.84
$3^1A'$	$\pi(C=O) - \pi^*(C=O)$	9.28 (0.209)	9.11 (1.29)	9.25	9.25
$2^1A''$	$\sigma(C=O) - \pi^*(C=O)$	10.04 (0.005)	10.05 (0.074)	10.02	10.02

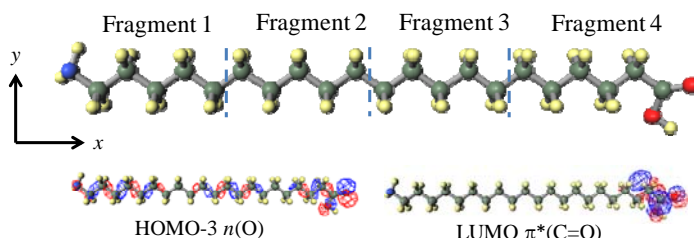


Figure 1. Fragments of $(H_2N)C_{20}H_{40}(COOH)$ and MOs related with the first excited state.

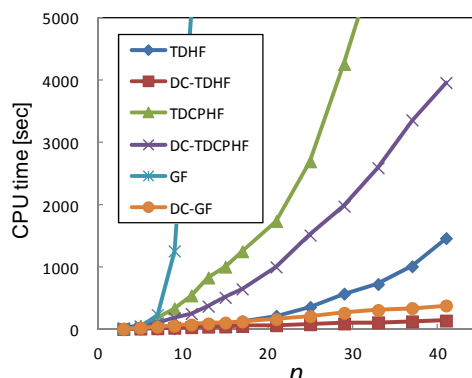


Figure 2. CPU times of TDHF, DC-TDHF, TDCPHF, DC-TDCPHF, GF and DC-GF of $(HF)_n$ clusters.