

多重解像度多重ウェーブレット基底関数による広周波数領域に対する 動的分子分極率の理論算定法実装

(豊橋技術科学大学) 横井夕妃那, 加藤哲也, 関野秀男

Dynamic polarizability evaluation using a multi-resolution multi-wavelet basis set for wide range of frequency

(Toyohashi University of Technology) Yukina Yokoi, Tetsuya Kato, Hideo Sekino

【序論】

分子分極率は物質の光学応答によって決定され、光機能材料の開発においてさまざまなプロパティを与える。分極の定量的評価には分子中の電子の量子化学が必要であり、これを基にした動的分子分極率の厳密算定においては、ガウシアン基底関数を用いたプログラムが一般的である。しかし、共鳴領域を含めた周波数帯における分極率算定には、空間より完全な表現を必要とするため、基底関数の巨大化によってその精度が保障されず、また計算コストが非常に膨大となる、という欠点が存在する。本研究では、こうした欠点に対応するため、多重解像度多重ウェーブレット基底関数を導入した分子分極率と同様の電子波動関数としての応答関数のアルゴリズムを開発した。

【理論】

従来のガウシアン基底関数の有する欠点を解決すべく、本研究において採用した多重解像度多重ウェーブレット (Multi-resolution Multi-wavelet:MRMW) 基底関数^[1]は、実空間での局所的演算表現に優れた多項式を用いている。また MRMW 基底法は、量子化学計算による物性値予測に有効であることがわかっている。表 1 から、ガウシアン基底関数による結果では、完全系に近い計算を行うためには大きな基底関数が必要であるが、MRMW では基底関数展開に使う多項式の位数 $k=7$ でほぼ完全系へ収束するとみなすことができる。また、MRMW 基底関数では、最終物性値の精度を決定する摂動密度の誤差の閾値を設定するだけでシステムティックに精度の保障された物性値の算定が可能である。このような利点を有する MRMW 基底関数を採用するために、本研究では、MRMW 計算プログラムシステムである MADNESS^[2]のアプリケーションを使用し、プログラムを開発した。

結果(ガウシアン基底関数との比較)

Hartree-Fock		DFT(SwrrE)	
Gaussian function basis		Gaussian function basis	
cc-pvdz	33.539%	cc-pvdz	39.373%
cc-pvtz	19.061%	cc-pvtz	24.224%
cc-pvqz	10.948%	cc-pvqz	15.322%
cc-pv5z	6.723%	cc-pv5z	9.916%
aug-cc-pvdz	3.690%	aug-cc-pvdz	5.128%
aug-cc-pvtz	0.852%	aug-cc-pvtz	1.629%
aug-cc-pvqz	0.496%	aug-cc-pvqz	0.276%
aug-cc-pv5z	0.102%	aug-cc-pv5z	0.334%
d-aug-cc-pvdz	0.235%	d-aug-cc-pvdz	0.330%
d-aug-cc-pv5z	0.013%	d-aug-cc-pv5z	0.014%
MRMW basis		MRMW basis	
k=5 $\epsilon=10^{-4}$	0.123%	k=5 $\epsilon=10^{-4}$	0.094%
k=7 $\epsilon=10^{-5}$	0.001%	k=7 $\epsilon=10^{-5}$	0.002%

ここで、分極率は、光入射に際する電気双極子の応答関数として評価される。

$$\mu_{\xi}(\lambda_{\xi}(\omega)) = \mu_{\xi}^0 + \alpha_{\xi\xi}(\omega) \cdot \lambda_{\xi} e^{+i\omega} + \dots \quad (1)$$

分極率 $\alpha_{\xi\xi}(\omega) = -Tr\langle \xi \cdot (\rho_{\xi}(+\omega)) \rangle$ は、一次の密度演算子である $\rho(\omega)$ から決定され、

$$\rho(\omega) = \rho^{(0)} + \rho(+\omega)\lambda e^{+i\omega} + \rho(-\omega)\lambda e^{-i\omega} + \dots \quad (2)$$

その応答関数 $u_p^{(+)}, u_p^{(-)}$ として定義される。

$$\begin{aligned} u_p^{(+)} &= (1 - \rho^0) \rho(+\omega) \rho_p^0 \\ u_p^{(-)} &= (1 - \rho^0) \rho(-\omega) \rho_p^0 \end{aligned} \quad (3)$$

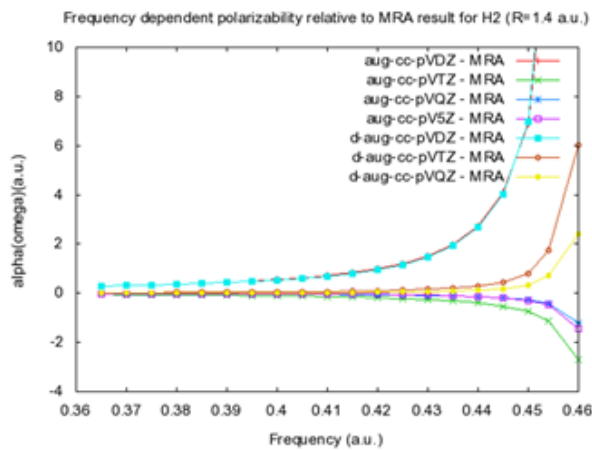
また、摂動密度演算子の運動方程式は、 $u_p^{(+)}, u_p^{(-)}$ に関する連立方程式として表現できる。

$$\begin{aligned} (F^0 u_p^{(+)} - u_p^{(+)} \varepsilon_p^0) + \left\{ \frac{d}{2} + \frac{\delta g}{\delta p} [\rho^0] * \left(\sum_i^{N_{occ}} u_i^{(+)} \phi_i^0 + \sum_i^{N_{occ}} \phi_i^0 u_i^{(-)} \right) \right\} &= \omega u_p^{(+)} \\ (F^0 u_p^{(-)} - u_p^{(-)} \varepsilon_p^0) + \left\{ \frac{d}{2} + \frac{\delta g}{\delta p} [\rho^0] * \left(\sum_i^{N_{occ}} u_i^{(-)} \phi_i^0 + \sum_i^{N_{occ}} \phi_i^0 u_i^{(+)} \right) \right\} &= -\omega u_p^{(-)} \end{aligned} \quad (4)$$

この運動方程式を用いて双極子の応答関数として動的な分極率を定量的に評価する^[3]。

【結果・考察】

図 1 は、水素分子の波長依存分極率計算の結果であり、MRMW 基底関数による算定値からのガウシ



アン基底関数による算定値(MRA)の誤差である。

図より、ガウシアン基底関数を利用した算定値が共鳴領域に近づくにつれて破綻してゆくことが確認できる。また、ガウシアン基底関数が巨大化するにしたがって誤差が減少されていることから、MRMW 基底関数を利用した結果が完全基底に近づいていることが観測される。

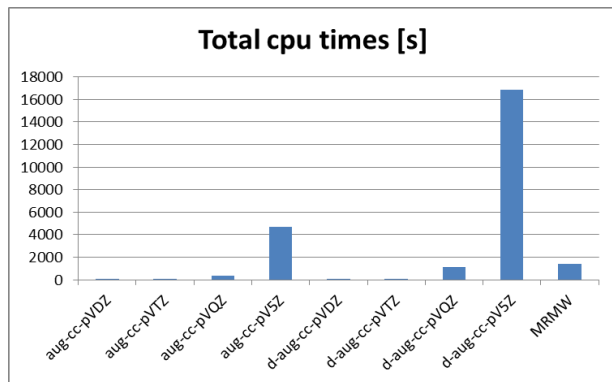


図 2 は、水素分子の動的分子分極率算定における CPU 時間を示したものである。図より、aug-cc-pV5Z や d-aug-cc-pV5Z といった大きなガウシアン基底関数より MRMW 基底の方が計算効率が高いことがわかる。さらに、本方法の基底関数はセル中に完全に局在化したものであり、各原子核に中心を持ち無限に広がっているガウシアン基底関数に比べ、分子のサイズの増加と共に遠くのセル間の相互作用が消え、システムサイズに対するスケーリング(計算効率)が上がる と期待される。現在、大きな系での算定が可能なプログラムを開発しており、その結果は発表時に 報告する。

図 2 水素分子の動的分子分極率算定における CPU 時間

【参考文献】 [1] R.J.Harrison, G.I.Fann, T.Yanai, Z.Gan and G.Beylkin, J. Chem. Phys., 121, 11587 (2004)

[2]MRMW 基底による量子科学計算パッケージであり、オープンソース(<http://code.google.com/p/m-a-d-n-e-s-s/>)として公開されている

[3] T.Yanai, G.I.Fann, Z.Can, R.J.Harrison and G.Beylkin, J.Chem.Phys. 121 (2004) 2866