

4P087

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数値検証

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)

野中 佑太郎¹, 吉川 武司¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

Numerical assessments 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)

Yutaro Nonaka¹, Takeshi Yoshikawa¹, Hiromi Nakai^{1,2,3}

【緒言】

現在までにフラグメント分子軌道法^[1]や分割統治(DC)法^[2,3]等の様々な分割型計算理論が開発されてきた。これらの手法を用いることにより、数千原子を超える大規模分子に対して高精度な量子化学計算を行うことが可能となりつつある。特に、基底状態においては分光学的精度を保証する CCSD(T)にまで対応させることに成功した^[4,5]。しかし、励起状態に対する計算は未だ発展途上であり、現状では Charge Transfer (CT)型励起のような非局所励起の取り扱いは非常に困難である。さらに、DC 法においては結合の切断をあらわに取り入れているため非物理的な励起が現れるという問題点も存在する。本発表では、励起状態計算の現状を打開する手立てとして、周波数依存分極率を求める手法である DC-TDCPHF/DFT^[6]を利用して、その極から励起エネルギーを求めることができることを数値的に検証する。

【DC-TDCPDFT の理論】

DC法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことで計算コストを削減する方法である。部分系の周りのバッファ領域を含めた局在化領域で部分系sの軌道を構築することで、周囲の効果を取り込むことができる。

DC-TDCPDFT 法では、以下の方程式を一次の密度行列が収束するまで繰り返す。

$$\mathbf{F}^X(\pm\omega) = \mathbf{d}^X + \mathbf{J}\mathbf{D}^X(\pm\omega) + (\mathbf{V}^{XC}[\mathbf{D}^X + E\mathbf{D}^X(\pm\omega)] - \mathbf{V}^{XC}[\mathbf{D}^X])/E \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{F} は Fock 行列、 \mathbf{d} は双極子モーメント行列、 \mathbf{D} は密度行列、 ω は外場の周波数、 \mathbf{J} は交換積分、 \mathbf{V}^{XC} は DFT 交換相関ポテンシャルであり、 E は微小な外部電場である。上付きの X, Y, Z はベクトル成分、 $(\pm\omega)$ は一次摂動項を表している。このとき、全体の Fock 行列 $\mathbf{F}^X(\pm\omega)$ から部分系の Fock 行列 $\mathbf{F}^{Xs}(\pm\omega)$ を抜き出し、変換行列 \mathbf{U} を次式のように局在化領域で構築することによって計算コストを線形に削減することが可能となる。

$$\mathbf{U}_{ai}^{Xs}(\pm\omega) = \frac{(\mathbf{C}^{0s\dagger}\mathbf{F}^{Xs}(\pm\omega)\mathbf{C}^{0s})_{ai}}{\varepsilon_i^{0s} - \varepsilon_a^{0s} \mp \omega} \quad (2)$$

\mathbf{C} は係数行列、 ε は軌道エネルギー、上付きの 0 は無摂動項、 a, i はそれぞれ非占有軌道、占有軌道である。局在化領域における変換行列 $\mathbf{U}^{Xs}(\pm\omega)$ は次の式で定義される。

$$\mathbf{C}^{Xs}(\pm\omega) = \mathbf{C}^{0s}\mathbf{U}^{Xs}(\pm\omega) \quad (3)$$

この式から得られた $\mathbf{C}^{Xs}(\pm\omega)$ を用いて、局在化領域に対する一次の密度行列 $\mathbf{D}^{Xs}(\pm\omega)$ を構築する。

$$\mathbf{D}^{Xs}(\pm\omega) = \mathbf{p}\mathbf{C}^{Xs}(\pm\omega)\mathbf{n}\mathbf{C}^{0s\dagger} + \mathbf{p}\mathbf{C}^{0s}\mathbf{n}\mathbf{C}^{Xs\dagger}(\mp\omega) \quad (4)$$

ここで \mathbf{p} は分割行列、 \mathbf{n} は軌道の占有数を表す。得られた $\mathbf{D}^{Xs}(\pm\omega)$ を用いて全体の密度行列

$$\mathbf{D}^X(\pm\omega) = \sum_s \mathbf{D}^{Xs}(\pm\omega) \quad (5)$$

を作り、

$$\alpha^{XY}(\pm\omega) = \text{Tr}[-\mathbf{d}^X \mathbf{D}^Y(\pm\omega)] \quad (6)$$

から周波数依存分極率を求める。周波数依存分極率は励起エネルギーにおいて発散するので、その極から励起エネルギーを見積ることができる。

【DC-TDCPDFT の数値検証】

非局在系であるポリエン鎖 $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$ に対して上述の DC-TDCPDFT を用いて求めた 0-6 eV における周波数依存分極率の XX、YY、ZZ 成分の平均を Fig. 1 に示す。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-) を部分系とした。ただし、両端は(-CH=CH₂)である。また、バッファ領域は左右 6 ユニットである。基底関数は 6-311G**, 汎関数は LC-BLYP を用いた。これによって求められた励起エネルギーと、同じく汎関数 LC-BLYP を用いた TDDFT によるポリエンの励起エネルギーと振動子強度の結果を Table 1 に示す。この 2 つを比較すると、振動子強度が比較的大きい励起状態 1B_u , 3B_u , 4B_u の励起エネルギーを誤差 0.11 eV 以下と精度よく記述できていることがわかる。状態 6B_u のときの状態は極として出現していない。これは振動子強度が小さいため、極が出現する周波数の範囲が非常に狭くなった結果であると考えられる。また、禁制遷移に対する励起状態は極として出現しない。これから、周波数依存分極率を用いることで振動子強度が大きいものに関しては励起エネルギーを正しく見積れることがわかる。当日はポリエンのほか、CT 励起を伴う系、局在系、溶媒系に対する結果もあわせて報告する。

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayashi, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 701 (1999).
- [2] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [3] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.
- [4] D. G. Fedorov and K. Kitaura, *J. Chem. Phys.* **123**, 134103 (2005).
- [5] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 114108 (2009).
- [6] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010)

Table 1. Excitation energy E_{ex} and oscillator strength of polyene chain $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$ calculated by standard TDDFT and DC-TDCPDFT.

State	TDDFT			DC-TDCPDFT
	E_{ex} [eV]	Oscillator Strength	Transition	E_{ex} [eV]
1B_u	2.96	6.08	allowed	2.97
2A_g	3.62	0.00	forbidden	-
2B_u	4.28	0.52	allowed	4.26
2A_g	4.66	0.00	forbidden	-
3A_g	4.88	0.00	forbidden	-
3B_u	5.01	0.00	allowed	-
4A_g	5.42	0.00	forbidden	-
4B_u	5.43	0.17	allowed	5.54
1A_u	5.82	0.00	allowed	-
5B_u	5.83	0.00	allowed	-
6B_u	5.86	0.10	allowed	-
1B_g	5.91	0.00	forbidden	-
5A_g	5.93	0.00	forbidden	-

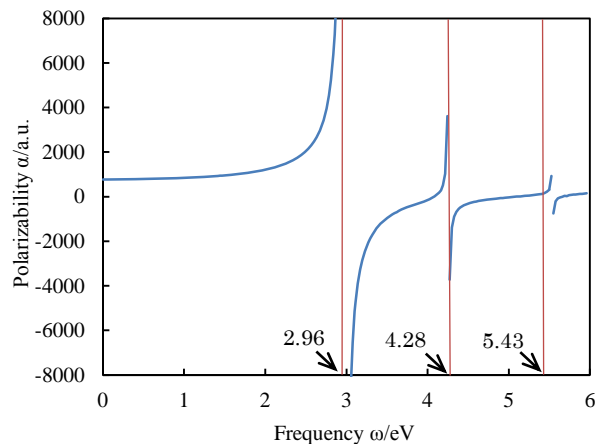


Fig.1 Frequency-dependent polarizability of polyene chain $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$.