

## 実時間発展 TDHF/TDDFT 計算の効率化

(上智大理工) ○赤間 知子、佐藤 紀穂、南部 伸孝

## Real-time TDHF/TDDFT calculation with efficient time evolution

(Sophia Univ.) ○Tomoko Akama, Kiho Sato, Shinkoh Nanbu

**【緒言】** 光によって誘起される電子ダイナミクスは、最先端の実験で観測されつつある超高速現象であり注目を集めている。特に、分子系において光誘起電子ダイナミクスが生じる場合には、分子デバイス材料への応用の可能性が期待されている。このような光誘起機能性分子を設計するためには、まず光誘起電子ダイナミクスのメカニズムを解明する必要がある。このための有用な手段の一つとして、非経験的な理論計算を用いた取り組みが挙げられる。最近では、時間依存 Hartree-Fock (TDHF)法や時間依存密度汎関数理論(TDDFT)の実時間発展(RT)計算を用いた、混合状態の波動関数による電子ダイナミクスの記述が可能になりつつある[1-3]。しかし、時間発展演算子の計算には高いコストを要することが多く、これまで適用が限られていた。RT-TDHF/TDDFT における時間発展演算子の計算には Taylor 展開法、Runge-Kutta 法、split-operator 法等が用いられてきたが、細かい時間刻みで多くのステップを計算するため、高いコストを要することが多い。これらの方法よりも低い計算コストで高精度の結果を得られる方法として、Chebyshev 展開法がある。これをさらに改良した実空間 Chebyshev 展開法[4,5]は、核波束の効率的な時間発展法として開発された。この方法により核波束ダイナミクスの計算コストが大幅に減少し、長時間のダイナミクスの追跡が可能になっている。本研究では、電子のダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT 計算に実空間 Chebyshev 展開法を適用することにより、計算を効率化することを目指す。

**【RT-TDHF/TDDFT】** TDHF または TD Kohn-Sham (KS)方程式は次のように表される。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left\{ \hat{F}(\mathbf{r}, t) + \hat{V}^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right\} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

ここで、 $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  は分子軌道または KS 軌道、 $\hat{F}$  は(KS) Fock 演算子、 $\hat{V}^{\text{ext}}$  は外場との相互作用である。式(1)を変形すると、密度行列  $\mathbf{D}(t)$  に関する運動方程式が得られる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}^{\text{ext}}(t), \mathbf{D}(t)] \quad (2)$$

$$\begin{aligned} F_{ij}(t) &= \left\langle \phi_i \left| \hat{F} \right| \phi_j \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right| \phi_j \right\rangle \\ &\quad + \sum_{kl} \left\{ D_{lk}(t) \left( \phi_i \phi_j \mid \phi_k \phi_l \right) - c^{\text{HF}} D_{lk}(t) \left( \phi_i \phi_l \mid \phi_k \phi_j \right) \right\} + c^{\text{DFT}} F_{ij}^{\text{XC}}(t) \end{aligned} \quad (3)$$

$$V_{ij}^{\text{ext}}(t) = \left\langle \phi_i \left| \hat{V}^{\text{ext}} \right| \phi_j \right\rangle = \varepsilon(t) \mathbf{e}^{\text{ext}} \cdot \left\langle \phi_i \mid \mathbf{r} \mid \phi_j \right\rangle \quad (4)$$

ここでは規格直交な基底  $\{\phi_i\}$  を用いており、 $\mathbf{F}(t)$  は Fock 行列、 $[\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}^{\text{ext}}(t), \mathbf{D}(t)]$  は  $\mathbf{F}(t) + \mathbf{V}^{\text{ext}}(t)$  と  $\mathbf{D}(t)$  の交換関係を表す。 $\mathbf{V}^{\text{ext}}(t)$  は系と外場との相互作用を表す行列であり、双極子近似を用いている。分極ベクトル  $\mathbf{P}(t)$  は密度行列  $\mathbf{D}(t)$  を用いて定義され、これを Fourier 変換することにより、系の励起スペクトル  $\text{Im}[\mathbf{P}(\omega)]$  が得られる。

$$\mathbf{P}(t) = -\sum_j \langle \phi_i | \hat{\mathbf{r}} | \phi_j \rangle D_{ji}(t) \quad (5)$$

**【時間発展演算子の計算】** RT-TDHF/TDDFT では、式(1)または式(2)の微分方程式を数値的に積分する、すなわち実時間発展させることにより解く。本研究では、式(2)に対して実空間 Chebyshev 展開法を適用した。 $\mathbf{V}^{\text{ext}}(t) = 0$  となる  $t$  の範囲に対して、演算子  $\hat{L}$  を用いて密度行列に関する運動方程式 (式(2)) を次のように書き直す。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] = \hat{L} \mathbf{D}(t) \quad (6)$$

演算子  $\hat{L}$  の時間依存性が無視できると仮定すると、式(6)の形式解として、次式が得られる。

$$\mathbf{D}(t) \cong \exp(-i\hat{L}t) \mathbf{D}(0) \quad (7)$$

Chebyshev 展開法では、時間発展演算子を Chebyshev 多項式  $T_k(x)$  で展開して計算する。

$$\exp(-i\hat{L}t) = \sum_{k=0}^{\infty} (2 - \delta_{k0}) (-i)^k J_k(t) T_k(\hat{L}) \quad (8)$$

$$T_{k+1}(\hat{L}) = 2\hat{L}T_k(\hat{L}) - T_{k-1}(\hat{L}), \quad T_0(\hat{L}) = 1, \quad T_1(\hat{L}) = \hat{L} \quad (9)$$

ここで、 $J_k(t)$  は第 1 種 Bessel 関数である。一方、実空間 Chebyshev 展開法では、新しい演算子  $f(\hat{L})$  を定義し、これを含む密度行列の運動方程式に対して時間発展の計算を行う。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = f(\hat{L}) \mathbf{D}(t) = \frac{1}{\Delta t} \cos^{-1}(a_s \hat{L} + b_s) \mathbf{D}(t) \quad (10)$$

$$\mathbf{D}_{k+1} = 2(a_s \hat{L} + b_s) \mathbf{D}_k - \mathbf{D}_{k-1} \quad (12)$$

ここで、 $a_s$  及び  $b_s$  はスケーリング係数であり、 $-1 \leq a_s \hat{L} + b_s \leq 1$  となるように決める。

本研究では RT-TDHF 法および RT-TDDFT を量子化学計算パッケージ GAMESS に実装した。時間発展の方法として実空間 Chebyshev 展開法を用いた場合の計算コストと計算精度について検証し、4 次の Runge-Kutta 法や従来の Chebyshev 展開法との比較を行う。

- [1] K. Yabana and G. F. Bertsch, Phys. Rev. B **54**, 4484 (1996); K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, and G. F. Bertsch, Phys. Status Solidi B **243**, 1121 (2006).
- [2] C. Y. Yam, S. Yokojima, G. H. Chen, J. Chem. Phys. **119**, 8794 (2003); F. Wang, C. Y. Yam, G. H. Chen, and K. Fan, J. Phys. Chem. **126**, 134104 (2007).
- [3] T. Akama and H. Nakai, J. Chem. Phys. **132**, 054144 (2010).
- [4] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys. **108**, 950 (1998).
- [5] G. G. Balint-Kurti, Theor. Chem. Acc. **127**, 1 (2010).