

3 項間漸化式を用いた効率的時間発展法の開発

(上智大理工) ○赤間 知子、南部 伸孝

Development of efficient time evolution method
with three-term recurrence relation

(Sophia Univ.) ○Tomoko Akama, Shinkoh Nanbu

【緒言】 電子ダイナミクスは光によって誘起される超高速現象であり、最先端の実験で観測できるようになりつつある。光誘起電子ダイナミクスが生じる分子系は、分子デバイス材料への応用が期待されているが、その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 法等の数値積分法が用いられてきたが、計算コストが高いという問題点があった。一方、核波束ダイナミクスの分野では、より効率的かつ高精度な時間発展法として、実核波束発展法[4,5]が開発されている。この方法は、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う方法であり、核波束を記述する時間依存 Schrödinger 方程式に適用され、計算コストの大幅な削減に成功している。そこで本研究では、実核波束発展法を参考に、3 項間漸化式を用いた効率的時間発展法を開発し、電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT 計算に適用した。

【理論】 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}^{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。

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

ここでは規格直交な基底を用いており、 $\mathbf{F}(t)$ 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。

$$\mathbf{P}(t) = -\sum_{ij} \langle \varphi_i | \hat{\mathbf{r}} | \varphi_j \rangle D_{ji}(t) \quad (3)$$

従来の RT-TDHF/TDDFT では、式(1)または式(2)に対して、数値積分法を用いて時間発展の計算を行う。一方、3 項間漸化式法による時間発展を行う場合には、演算子に対する射影を導入し、時間発展を表す 3 項間漸化式を導出する。式(2)において、 $\mathbf{V}^{\text{ext}}(t)=0$ となる t の範囲に対して \hat{L} の時間依存性は無視できると仮定すると、形式解は

$$\mathbf{D}(t) \cong \exp(-i\hat{L}t/\hbar)\mathbf{D}(0) \quad (4)$$

と書くことができ、密度行列の時間発展は次式で表される。

$$\mathbf{D}(t \pm \Delta t) \cong \exp(\mp i\hat{L}\Delta t/\hbar)\mathbf{D}(t) \quad (5)$$

ここで、演算子 \hat{L} に対する射影

$$f(\hat{L}) = (i\hbar/\Delta t) \sin^{-1}(a_s \hat{L} + b_s) \quad (6)$$

を導入することにより、密度行列に関する 3 項間漸化式

$$\mathbf{D}(t'+\Delta t') = -2i(a_s \hat{L} + b_s)\mathbf{D}(t') + \mathbf{D}(t'-\Delta t') \quad (7)$$

が得られる。ここで、 a_s と b_s はスケーリング係数である。エネルギーは演算子と同様の式で変換され、これに対応する形で時間も変換される。式(7)の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースに実装した。

【数値検証】 実装したプログラムを用いて RT-TDHF/MCP-dzp 計算を行い、3 項間漸化式に基づく時間発展の計算(以降 3TRR と表記)を検証した。計算により得られた CH_2O の吸収スペクトルを図に示す。3 項間漸化式に基づく時間発展法(3TRR)及び従来の 4 次の Runge-Kutta 法(RK4)により得られた吸収スペクトルはほぼ一致した。つまり、3TRR によって正しく時間発展を計算できていることがわかった。また、いくつかの小分子の計算時間を表に示す。RK4 の場合に比べて、3TRR では 1 ステップ当たりの計算時間が約 4 分の 1 になっており、計算の大幅な効率化に成功した。

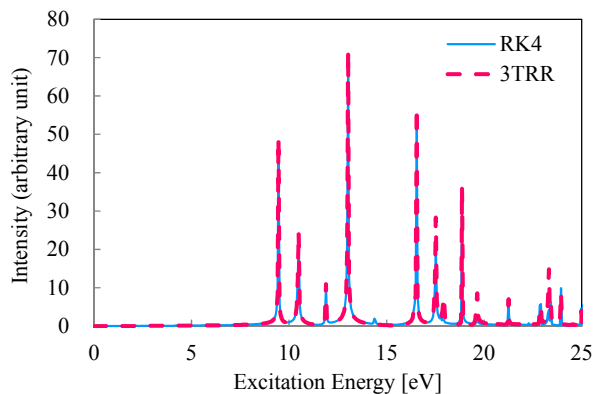


図. RT-TDHF 計算による CH_2O の吸収スペクトル

表. RT-TDHF 計算の計算コスト

System	Elapsed time [sec]		Ratio
	RK4	3TRR	
H_2	12.6	4.2	0.33
H_2O	63.2	16.9	0.270
CH_2O	335.0	85.6	0.2555
C_6H_6	24041.7	6087.2	0.2532

(Xeon E5-2680 (2.70GHz), 1 core)

- [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).