

動的分極率を用いた非局所励起状態計算手法の開発：  
密度汎関数理論によるアプローチ

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>, 京大ESICB<sup>4</sup>)

○吉川 武司<sup>1</sup>, 王 祺<sup>2,3</sup>, 五十幡 康弘<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup>

Non-local excited-state calculation based on dynamic polarizability:

Approach to density matrix functional theory

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, CREST, JST Agency<sup>3</sup>,  
ESICB Kyoto Univ.<sup>4</sup>)

○Takeshi Yoshikawa<sup>1</sup>, Wang Qi<sup>2,3</sup>, Yasuhiro Ikabata<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,4</sup>

【緒言】

大規模非局所励起状態計算を可能とするために、分割統治(DC)法<sup>[1]</sup>に基づく分極率計算法<sup>[2]</sup>の拡張を行ってきた。具体的には、分極率の極から間接的に励起エネルギーを求める方法<sup>[3]</sup>を利用する。しかし、分極率の極を求めるためには、各周波数に対する多量の分極率計算が必要となり、計算コストが増大する。それを解決するために、当研究室では乱雑位相近似(RPA)方程式から導いたグリーン関数(GF)表式を用いることを提案してきた<sup>[4]</sup>。GF表式では、無摂動状態の固有値・固有ベクトルを用いることで、各周波数に対する分極率を高速に見積ることができる。本研究では、Hartree-Fock法に留まっていたGF法を密度汎関数理論(DFT)に拡張した。さらに、低周波数領域における励起状態を見積る際には、高周波数状態を無視するという近似を導入した。それによりDavidson型の対角化<sup>[5]</sup>が可能となり、無摂動状態の計算を高速化することに成功し、大規模分子に対する励起状態計算が実用可能となった。

【理論】

周波数分極率計算手法である時間依存結合摂動(TDCP)方程式と等価な結果を与える表式として、RPA型の表式が知られている。

$$\left[ \omega^2 \mathbf{I} - (\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B}) \right] \mathbf{U}(+) = 2(\mathbf{A} - \mathbf{B})\boldsymbol{\mu} \quad (1)$$

ここで、 $\omega$  は周波数、 $\boldsymbol{\mu}$  は分子軌道を用いた遷移双極子モーメントであり、 $\mathbf{U}(+)$ は結合行列を表している。 $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  行列の各要素は

$$A_{ai,bj} = \delta_{ab} \delta_{ij} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + K_{ai,bj}, \quad B_{ai,bj} = K_{ai,jb} \quad (2)$$

$$K_{pq,rs} = (pq|rs) - (pq|f_{xc}|sr) \quad (3)$$

である。ここで $\varepsilon$ は軌道エネルギー、 $\{a, b\}$ と $\{i, j\}$ はそれぞれ非占有軌道と占有軌道、 $f_{xc}$ は交換相関カーネルである。

外部振動場ごとのRPA方程式を解く代わりに、GFを用いて書き換えられる。GFは無摂動状態の固有値・固有ベクトルを用いて表すことができる。GF行列及び結合行列は以下のように計算される。

$$\mathbf{G}(+) = [\omega^2 \mathbf{I} - (\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})]^{-1} = \mathbf{L} [\omega^2 \mathbf{I} - \boldsymbol{\lambda}]^{-1} \mathbf{L}^\dagger \quad (4)$$

$$\mathbf{U}(+) = 2\mathbf{G}(+)(\mathbf{A} - \mathbf{B})\boldsymbol{\mu} \quad (5)$$

ここで、 $\boldsymbol{\lambda}$ ,  $\mathbf{L}$  は  $(\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{A} + \mathbf{B})$  の固有値・固有ベクトルである。式(4)より、低周波数領域の GF 行列に対する  $\boldsymbol{\lambda}$ ,  $\mathbf{L}$  の寄与は高周波数状態になるほど小さくなる。本アルゴリズムでは、Davidson 型の対角化を用いることによって低周波数領域の  $\boldsymbol{\lambda}$ ,  $\mathbf{L}$  だけを選択的に求め、計算コストを劇的に削減する。

DC 法は全系をいくつかの部分系に分けて計算することで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環境の効果を取り込むことができる。GF 表式に対して適用すると、系の大きさに対して 6 乗に増大していた計算コストを線形にすることが可能である。

### 【結果と考察】

図 2 は水素置換された trioxotriangulene (TOT)  $n$  量体(図 1)に対して、TDDFT と DC-GF 計算の計算時間を示す。汎関数は  $\omega$ B97XD を、基底関数は 6-31G を用いた。DC 計算において部分系を水素置換された TOT 二分子とし、バッファ領域として左右 2 ユニットの考慮した。分子数  $n$  が増加すると、TDDFT 計算では計算コストの観点から実行することが困難であったが、DC-GF 計算は線形スケーリングを達成しており 60 量体までの計算が可能となった。表 1 は、TDDFT と DC-GF 法により求めた励起エネルギーを示している。TDDFT 計算から得られた  $n = \infty$  における外挿値も合わせて記載する。DC-GF 計算を用いた場合でも、通常の励起状態計算法である TDDFT の結果をよく再現している。さらに、60 量体の計算値は TDDFT 計算から得られた外挿値と非常に近く妥当な結果であった。

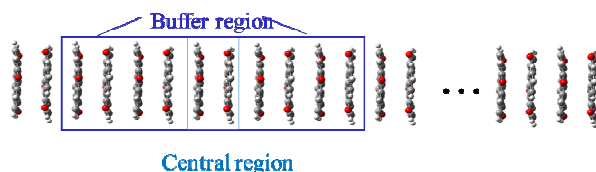


Fig. 1. Structure of hydrogen-substituted (TOT)<sub>n</sub>

Table 1. Excitation wavelengths of hydrogen-substituted (TOT)<sub>n</sub> calculated by TDDFT and DC-GF methods.

$n$	TDDFT	DC-GF
12	935	935
16	960	960
20	975	976
30	-	1002
40	-	1012
50	-	1013
60	-	1014
$\infty$	1018	
	(exponential extrapolation)	

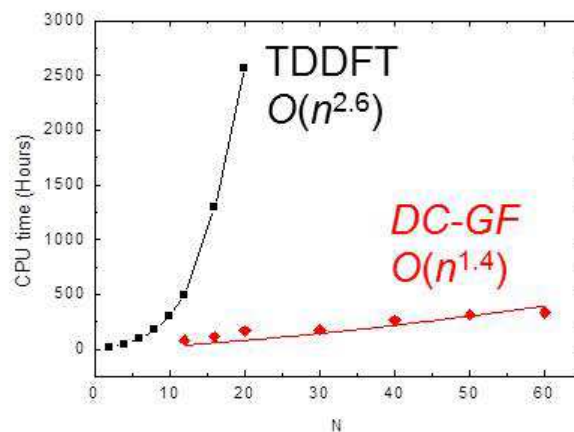


Fig. 2. CPU times for TDDFT and DC-GF calculations of hydrogen-substituted (TOT)<sub>n</sub>.

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [2] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010).
- [3] H. P. Roy, A. Gupta, and P. K. Mukherjee, *Int. J. Quant. Chem.* **4**, 75 (1975).
- [4] H. Nakai, and T. Yoshikawa, *in preparation*.
- [5] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **17**, 87 (1975).