

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

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

○吉原詢也<sup>1</sup>、吉川武司<sup>1</sup>、中井浩巳<sup>1,4</sup>

Non-local excited-state calculation based on dynamic polarizability:  
Approach to wave function theory

(<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry Waseda Univ., <sup>2</sup> Research Institute for Science and Engineering, Waseda Univ., <sup>3</sup>CREST, JST Agency, <sup>4</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto Univ.)

○Junya Yoshihara<sup>1</sup>, Takeshi Yoshikawa<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,4</sup>

【序論】

通常の励起状態計算は、原子数とともに計算コスト（計算時間、メモリ量）が増大する。この問題を解決すべく基底状態計算と同様、分割型理論の適用が試みられてきた[1]。励起中心が存在し、環境の効果を取り込む場合、このような取り扱いは有効である。しかしながら、系内に広がった軌道間や電荷移動などの非局所励起の記述には適用できない。一方、当研究室では分割統治法(DC)[2,3]に基づく動的分極率計算から間接的に励起情報を見積る手法を開発してきた[4,5]。この手法では基底状態の情報に基づいているため、非局所励起を取り扱うことが可能である。これまで Hartree-Fock (HF)および密度汎関数理論(DFT)に基づく手法(DC-TDCPHF/DFT)が開発され、その有効性が示されてきた。本研究では、電子相関法に対して同様の拡張を目指す。具体的には、動的分極率を与える 1・2 電子励起結合クラスター線形応答 (CCSD-LR)[6]に DC 法を組み合わせることを検討した。

【理論】

動的分極率 $\alpha(\omega)$ は周波数 $\omega$ とともに変化し、特定の周波数（極）に対して発散する(図 1)。極近傍の波動関数は励起状態の情報を含み、基底状態 $|0\rangle$ から励起状態 $|m\rangle$ への励起エネルギーに相当する周波数 $\omega_{m0}$ および振動子強度 $f_{m0}$ はそれぞれ次式で与えられる[7]。

$$\omega_{m0} = \sqrt{\frac{\alpha(\omega_+) \omega_+^2 - \alpha(\omega_-) \omega_-^2}{\alpha(\omega_+) - \alpha(\omega_-)}} \quad (1)$$

$$f_{m0} = -(\omega_+^2 - \omega_-^2) / \left( \frac{1}{\alpha(\omega_+)} - \frac{1}{\alpha(\omega_-)} \right) \quad (2)$$

ここで $\omega_+$ ,  $\omega_-$ は励起近傍の 2 点の周波数である。

動的分極率は双極子モーメント行列  $\mathbf{d}$  と応答密度  $\mathbf{D}(\omega)$  を用いて算出できる。

$$\alpha(\omega) = -Tr[\mathbf{D}(\omega)\mathbf{d}] \quad (3)$$

CCSD-LR 法における応答密度  $\mathbf{D}(\omega)$  は、分子軌道(MO)基底を用いて次式で計算される。

$$D_{pq}(\omega) = \langle 0 | (1 + \Lambda) [a_q^\dagger a_p, T^{(1)}] | 0 \rangle + \langle 0 | \Lambda^{(1)} a_q^\dagger a_p | 0 \rangle \quad (4)$$

ここで $|0\rangle$ は参照関数、 $a_q^\dagger$ ,  $a_p$ はそれぞれ生成・消滅演算子である。演算子の添え字 $\{p, q\}$ は MO を指す。 $T$ ,  $\Lambda$  はそれぞれ励起演算子、脱励起演算子である。無摂動状態に対する  $T$ ,  $\Lambda$  は通常の CCSD 法により得られ、それらを用いて周波数 $\omega$ に対する 1 次摂動  $T^{(1)}$ ,  $\Lambda^{(1)}$  を CCSD-LR より求める。

DC 法への拡張では、DC-HF 法により得られた部分系の MO と軌道係数を用いる。 $T^s$ ,  $\Lambda^s$  は DC-

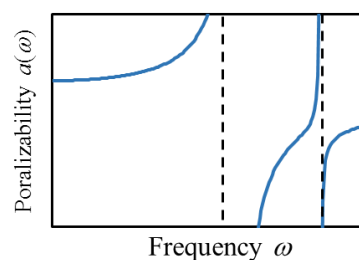


Fig. 1. Frequency dependent polarizability.

CCSD 法[8]により、 $T^{(1)s}$ ,  $\Lambda^{(1)s}$  は DC-CCSD-LR により計算する。

$$D_{pq}^s(\omega) = \langle 0^s | (1 + \Lambda^s) [a_p^\dagger a_q, T^{(1)s}] | 0^s \rangle + \langle 0^s | \Lambda^{(1)s} a_p^\dagger a_q | 0^s \rangle \quad (5)$$

ここで  $|0^s\rangle$  は全ての部分系に共通の Fermi 準位以下の部分系 MO からなる Slater 行列式である。DC 法の部分系 ( $\mathbf{L}(s) = \mathbf{S}(s) \cup \mathbf{B}(s)$ ) には中央領域 ( $\mathbf{S}(s)$ ) の他に緩衝領域 ( $\mathbf{B}(s)$ ) があるため部分系間の重なりがある ( $\mathbf{L}(s) \cap \mathbf{L}(s') \neq \emptyset$ )。そのため、全系の応答密度行列の計算には、原子軌道(AO)基底の分割関数  $P_{\mu\nu}^s$  が用いる必要がある。

$$D_{\mu\nu}(\omega) = \sum_s P_{\mu\nu}^s D_{\mu\nu}(\omega) P_{\mu\nu}^s = \begin{cases} 1 & (\mu \in \mathbf{S}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{S}(s)) \\ 1/2 & (\mu \in \mathbf{S}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{B}(s) \text{ or } \mu \in \mathbf{B}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{S}(s)) \\ 0 & (\text{other}) \end{cases} \quad (6)$$

つまり、部分系の応答密度行列  $\mathbf{D}(\omega)$  に対して MO 基底から AO 基底への逆変換が必要となる。図 2 に上記の手続きをまとめた。

### 【結果】

現在、図 2 のアルゴリズムに基づきプログラム実装を行っている。予備検討として、(1)励起状態計算(EOM-CCSD)と動的分極率計算(CCSD-LR)の比較および(2)CCSD-LR の応答密度の局所性について調べた。

用いた系は push-pull 型のポリエン  $\text{NH}_2\text{-(C}_2\text{H}_2)_n\text{-COOH}$  である。基底関数は 6-31G\*\* を用いた。第 1 励起状態は、HOMO-LUMO 励起に相当する。HOMO および LUMO はいずれもポリエンの  $\pi$  軌道であるが、HOMO は電子供与基  $\text{NH}_2$  側に LUMO は電子吸引基  $\text{COOH}$  側に偏っている(図 3)。

表 1 に  $n=3$  のときの EOM-CCSD と CCSD-LR の励起エネルギーおよび振動子強度の結果を示す。3 つの許容励起について、励起エネルギーおよび振動子強度が一致することが確認された。

図 4 に AO 基底に変換した応答密度行列 ( $n=5$ ) を示す。密度行列の主要素は対角付近に存在し、距離に対して減少していくことがわかる。このことは、応答密度行列が局所的であることを意味し、分割型理論の親和性が高いことを示唆する。

Table 1. EOM-CCSD and CCSD-LR excitation energies (eV) and oscillator strengths of push-pull polyene.

States	EOM-CCSD		CCSD-LR	
	Energy(eV)	Oscillator strength	Energy(eV)	Oscillator strength
HOMO→LUMO	5.81	1.255	5.80	1.255
HOMO-1→LUMO	7.18	0.128	7.18	0.128
HOMO-5→LUMO	7.55	0.071	7.55	0.071

[1] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B* **117**, 5565 (2013). [2] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991). [3] T. Akama, M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007). [4] H. Nakai and T. Yoshikawa, *in preparation*. [5] T. Touma, M. Kobayashi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010). [6] M. Kallay and J. Gauss, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **768**, 71 (2006). [7] H. P. Roy, A. Gupta and P. K. Mukherjee, *Int. J. Quant. Chem.* **4**, 75 (1975). [8] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **129**, 044103 (2008).

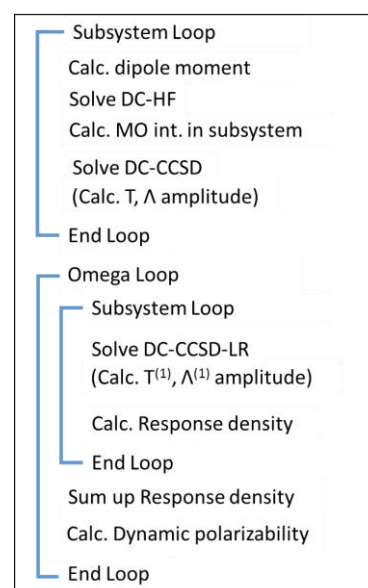


Fig. 2. Algorithm of DC-CCSD-LR.

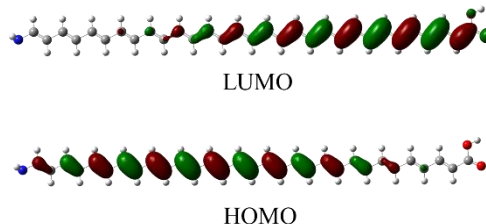


Fig. 3. HOMO and LUMO of push-pull polyene corresponding to first excited state.

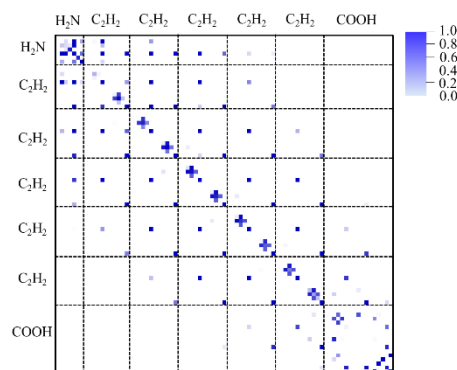


Fig. 4. Response density of push-pull polyene calculated by CCSD-LR.