

結合クラスター線形結合応答理論を用いた
分割統治型非局所励起状態計算法の開発

(¹早大先進理工、²早大理工研、³JST-CREST、⁴京大 ESICB)

○吉原詢也¹、吉川武司¹、中井浩巳¹⁻⁴

Development of non-local excitation calculation by using coupled cluster
linear response theory based on divide-and-conquer method

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

○Junya Yoshihara¹, Takeshi Yoshikawa¹, Hiromi Nakai¹⁻⁴

【序論】

励起状態計算は、原子数(N)の増加に対して N^3 以上の計算コスト (計算時間、メモリ量) を必要とする。この問題を解決すべく分割型理論を適用し $O(N)$ に近づける試みがなされてきた[1]。励起中心を持つ局所励起にはこのような取り扱いが有効であるが、非局在化軌道間遷移や電荷移動励起などの非局所励起には適用できない。当研究室では分割統治(DC)法 [2,3]に基づく動的分極率計算[4]から間接的に励起情報を見積る手法を開発してきた。これまで Hartree-Fock (HF) および密度汎関数理論に基づく手法が開発され、その有効性が示されてきた。さらに結合摂動自己無撞着方程式(CPSCF)を解く代わりに、乱雑位相近似(RPA)方程式およびグリーン関数表式を用いることで計算コストの大幅な削減に成功してきた。本研究では、CCSD の動的分極率を与える $1 \cdot 2$ 電子励起結合クラスター線形応答 (CCSDLR)[5] および CCSDLR/RPA[6,7]を用いて、励起情報の見積もりを行った。また DC 法に拡張することで高精度大規模励起状態計算法の確立を目指した。

【理論】

動的分極率 $\alpha(\omega)$ は特定の周波数 (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 $|g\rangle$ 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 ω_{mg} および振動子強度 f_{mg} はそれぞれ次式で与えられる[8]。

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

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

ここで、 ω_+ 、 ω_- 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。

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

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

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

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。 T 、 Λ 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^0 、 Λ^0 は通常 CCSD 法により得られる。CCSDLR/CPSCF では周波数 ω に対する 1 次摂動 T^1 を次式非線形方程式から自己無撞着に求める。

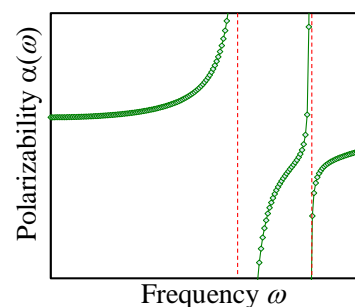


Fig. 1. Frequency dependent polarizability.

$$0 = \langle S, D | \bar{d} | 0 \rangle + \langle S, D | [\bar{H}, T^1] - \omega T^1 | 0 \rangle \quad (5)$$

\bar{d} , \bar{H} はそれぞれ有効双極子演算子と有効ハミルトニアンである。 $|S\rangle|D\rangle$ は1電子励起、2電子励起配置である。ここで上付きのバーは $\bar{\rho} = \exp(-T^0)\hat{\rho}\exp(T^0)$ として定義されている。

CCSDLR/RPAでは1次摂動1電子励起演算子 T_1^1 の係数 t_1^1 , 2電子励起演算子 T_2^1 の係数 t_2^1 を次式の線形方程式から導く。

$$\begin{bmatrix} \langle S | \bar{H} \pm \omega I | S \rangle & \langle S | \bar{H} | D \rangle \\ \langle D | \bar{H} | S \rangle & \langle D | \bar{H} \pm \omega I | D \rangle \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t_1^1 \\ t_2^1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle S | (1 + \Lambda^0) \bar{d} | 0 \rangle \\ \langle D | (1 + \Lambda^0) \bar{d} | 0 \rangle \end{bmatrix} \quad (6)$$

DC法へ拡張する場合には、 $T^{0(s)}$, $\Lambda^{0(s)}$ はDC-CCSD[9]により、 $T^{1(s)}$, $\Lambda^{1(s)}$ はDC-CPSCFまたはDC-RPAにより計算される。部分系の応答密度はそれらを用いて次式から計算される。

$$D_{pq}^{(s)}(\omega) = \langle 0^{(s)} | (1 + \Lambda^{1(s)}) [a_p^\dagger a_q, T^{1(s)}] | 0^{(s)} \rangle + \langle 0^{(s)} | \Lambda^{1(s)} a_p^\dagger a_q | 0^{(s)} \rangle \quad (7)$$

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。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 $P_{\mu\nu}^{(s)}$ を用いる必要がある。

$$D_{\mu\nu}(\omega) = \sum_s P_{\mu\nu}^{(s)} D_{\mu\nu}^{(s)}(\omega) \quad P_{\mu\nu}^{(s)} = \begin{cases} 1 & (\mu \in \mathbf{S}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{S}(s)) \\ 1/2 & (\mu \in \mathbf{S}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{B}(s) \text{ or } \mu \in \mathbf{B}(s) \text{ and } \nu \in \mathbf{S}(s)) \\ 0 & (\text{other}) \end{cases} \quad (8)$$

DC-CPSCFおよびDC-RPAでは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。

【結果と考察】

CCSDLR/CPSCF, RPAから算出される励起エネルギーおよび振動子強度の結果を表1に示す。計算対象はポリエン $C_{12}H_{14}$ 、基底関数は6-31G**を用いた。計算対象の励起は、HOMO-LUMO励起(図2)に相当する。CPSCFは繰り返し計算を必要とするため、分極率の極付近で値が収束せず、励起情報に誤差が生じる。RPAでは極付近の分極率を計算できるため、従来法の励起情報を再現する。

DC-CPSCFから得た励起エネルギー、振動子強度および計算コストを表2に示す。計算対象はポリエン $C_{20}H_{22}$ で、基底関数は6-31Gを用いた。DC法において中央領域は C_2H_2 であり緩衝領域は左右に3ユニットとして設定した。DC-CPSCFでは、CPSCFと同程度の精度で励起情報を見積もることができる。またDC法では従来法よりも低い計算コストで励起状態計算することが可能である。

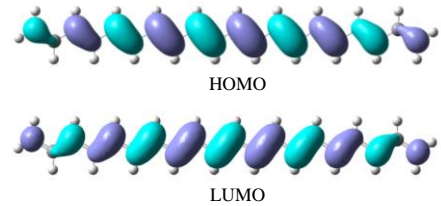


Fig. 2. HOMO and LUMO of polyene corresponding to first excited state.

Table 1. Excitation energies E_{ex} (eV) and oscillator strengths f of polyene calculated by EOM-CCSD, CCSDLR/CPSCF, and CCSDLR/RPA.

Method	E_{ex} (eV)	f
EOM-CCSD	4.59	2.51
CCSDLR/CPSCF	4.63	3.57
CCSDLR/RPA	4.59	2.53

Table 2. Excitation energies E_{ex} (eV) and oscillator strengths f of polyene calculated by EOM-CCSD and CCSDLR/DC-CPSCF, and CPU time.

Method	E_{ex} (eV)	f	CPU (hours)
EOM-CCSD	4.27	4.01	1.33×10^2
CCSDLR /DC-CPSCF	4.35	5.60	1.04×10^2

- [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] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010). [5] M. Kallay and J. Gauss, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **768**, 71 (2006). [6] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **99**, 5178 (1993). [7] P. Rozyczko and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **107**, 10823 (1997). [8] H. P. Roy, A. Gupta, and P. K. Mukherjee, *Int. J. Quant. Chem.* **4**, 75 (1975). [9] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **129**, 044103 (2008).