

## Excited-state populations of He exposed to intense laser fields by the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method

○Erik Lötstedt<sup>1</sup>, Tamás Szidarovszky<sup>2,3</sup>, Farhad H. M. Faisal<sup>4,5</sup>,

Tsuyoshi Kato<sup>1</sup>, Kaoru Yamanouchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan*

<sup>2</sup> *Laboratory of Molecular Structure and Dynamics, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Hungary*

<sup>3</sup> *MTA-ELTE Complex Chemical Systems Research Group, Hungary*

<sup>4</sup> *Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Germany*

<sup>5</sup> *University of Arizona, Optical Sciences Center, USA*

**[Abstract]** We investigate theoretically time-dependent populations of excited states of atoms exposed to intense laser light by the multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method. The excited states are obtained by a newly developed method through the imaginary-time propagation. Numerical simulations on a helium atom exposed to intense VUV light show that the populations in the excited states after the interaction with the light field are properly obtained as long as the number of spatial orbitals involved in the calculations is sufficiently large.

**[Introduction]** The multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock (MCTDHF) method [1, 2] is a versatile method developed for solving the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) for many-electron systems exposed to an intense laser field. For example, the time-dependent wave function of a two-electron system is expressed as

$$\Psi(t) = \sum_{i,j=1}^M C_{ij}(t) |\phi_i(t)\bar{\phi}_j(t)|, \quad (1)$$

where  $C_{ij}(t)$  is a time-dependent configuration-interaction (CI) coefficient, and  $|\phi_i(t)\bar{\phi}_j(t)|$  is a Slater determinant constructed from time-dependent spatial orbitals  $\phi_j(t)$  ( $j = 1, \dots, M$ ). The key feature of the MCTDHF method is the use of time-dependent orbitals, which enables an efficient description of both electronic excitation and ionization. In recent years, the MCTDHF method has been successfully applied to the simulation of time-dependent dynamics of many-electron systems such as Ne [3].

**[Methods]** In this contribution, we investigate time-dependent populations of excited states in He by the MCTDHF method. We first introduce a method to calculate stationary states. The stationary states  $\Phi_n$  are written in the same form as Eq. (1),

$$\Phi_n = \sum_{i,j=1}^M C_{ij}^n |\varphi_i^n \bar{\varphi}_j^n|. \quad (2)$$

Each state is constructed from a separate set of CI coefficients  $C_{ij}^n$  and orthonormal time-independent orbitals  $\varphi_j^n$ . The same number  $M$  of orbitals is used for each stationary state. The CI coefficients and orbitals are obtained by solving the MCTDHF equations of motion in imaginary time. The wave function  $\Phi_k$  of the state  $k$  being propagated in imaginary time is

kept orthogonal to the other stationary states  $\Phi_{n < k}$  by introducing suitable Lagrange multipliers. In this way we obtain a set of mutually orthogonal states  $\Phi_n$  ( $n = 0, \dots, n_{\max}$ ), variationally optimized with respect to the energies  $\varepsilon_n$  of the respective states.

The population  $p_n(t)$  in the  $n$ -th state is defined as the square of the overlap of the MCTDHF wave function  $\Psi(t)$  and the stationary state  $\Phi_n$ ,

$$p_n(t) = |\langle \Phi_n | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (3)$$

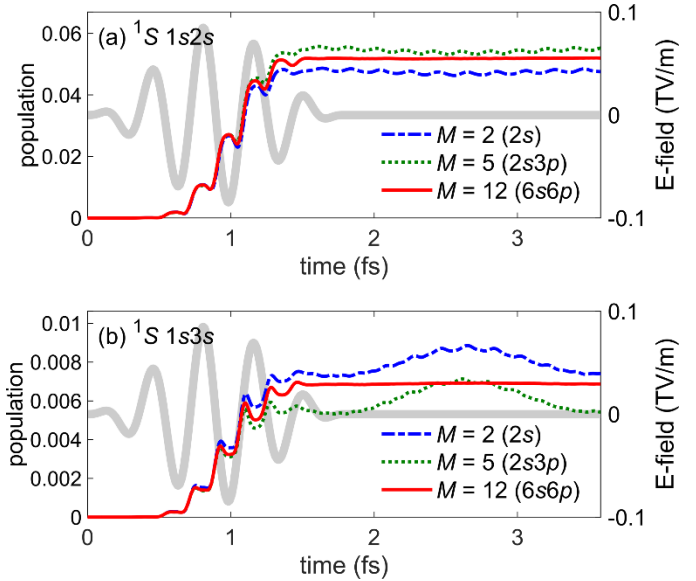
We note that a consistent comparison between populations obtained using different values of  $M$  is possible because the excited states  $\Phi_n$  and the time-dependent wave function  $\Psi(t)$  are calculated using the same number of orbitals.

**[Results and Discussion]** In Fig. 1, we show the time-dependent populations of the first two singlet  $S$  states ( $1s2s$  and  $1s3s$ ) of He exposed to a 108 nm, 5-cycle laser pulse with a peak intensity of  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>. The central wavelength (108 nm) of the laser pulse is in two-photon resonance with the  $^1S 1s3s \leftarrow ^1S 1s2s$  transition. As seen in Fig. 1, when the number  $M$  of orbitals included in the wave function expansion is smaller than 10, the populations exhibit an oscillatory behavior even after the laser pulse has vanished, indicating that the MCTDHF wave function is not converged. At  $M = 12$  orbitals, the  $1s2s$  and  $1s3s$  populations become stationary after the laser-atom interaction.

We can always expand a wave function  $\Psi(t_0)$  at time  $t_0$  in terms of the stationary states as  $\Psi(t_0) = \sum_n c_n \Phi_n$ . In the absence of a laser field, the time evolution of the wave function according to the TDSE is  $\Psi(t) = \sum_n c_n e^{-i\varepsilon_n(t-t_0)/\hbar} \Phi_n$ , from which follows that  $p_n = |\langle \Phi_n | \Psi(t) \rangle|^2 = |c_n|^2$  is time-independent. The field-free populations of an MCTDHF wave function lack this stationary property in general because of the nonlinear character of the MCTDHF equations of motion. However, as shown in Fig. 1, we recover the correct stationary behavior of the excited-state populations when the number of orbitals  $M$  exceeds 10. We note that converged results for other observables such as high-harmonic spectra and ionization probabilities can be obtained at smaller values of  $M \leq 5$  [3]. This suggests that the stationarity of excited-state populations can be a sensitive measure of the quality of an MCTDHF wave function.

## [References]

- [1] J. Zanghellini, M. Kitzler, C. Fabian, T. Brabec, and A. Scrinzi, *Laser Phys.* **13**, 1064 (2003).
- [2] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004).
- [3] T. Sato, K. L. Ishikawa, I. Březinová, F. Lackner, S. Nagele, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).



**Fig. 1.** Time-dependent populations of (a) the  $^1S 1s2s$  state and (b) the  $^1S 1s3s$  state, for different values of the number of orbitals  $M$ . The orbital symmetries at  $t = 0$  are indicated in brackets, i.e.,  $M = 12$  ( $6s6p$ ) indicates that the initial wave function was constructed from six  $s$ -type and six  $p$ -type orbitals. The laser field (108 nm,  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) is indicated by a thick, gray line and the numerical values are shown on the right-hand vertical axis.

## 時間依存多配置理論および結合クラスター理論の実空間実装

<sup>1</sup>東大院工

○佐藤健<sup>1</sup>, 石川顕一<sup>1</sup>

### Real-space implementation of time-dependent multiconfiguration and coupled-cluster theories

○Takeshi Sato<sup>1,2</sup>, Kenichi L. Ishikawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Nuclear Engineering and Management, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Photon Science Center, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** We have developed time-dependent multiconfiguration self-consistent-field method (TD-MCSCF) and time-dependent optimized coupled-cluster method (TD-OCC) for *ab initio* description of intense laser-driven correlated electron dynamics in atoms and molecules. The essence of these methods is the configuration-interaction or coupled-cluster expansion of the total wavefunction in terms of time-dependent orbital functions, that, in principle, allows uniformly adequate representation of the electronic ground state, bound excited states and continuum states with a finite number of orbitals. Achieving this in practice, however, requires a real-space discretization of orbitals with numerical grids (or locally supported basis functions) which are sufficiently fine around nuclei and support a large spatial volume to represent ionizing flux without unphysical reflection at the box boundary. In this contribution, we present our recent progress in the real-space implementation of TD-MCSCF and TD-OCC methods in the general curvilinear coordinate, with norm-conserving pseudopotentials and exterior complex scaling absorbing boundary condition.

光源性能の飛躍的な進歩に伴い、超短パルス高強度光源を活用した高強度場科学・アト秒科学が発展し、新しい物質観測・制御の可能性を提示して注目を集めている。しかし、超短パルス・高強度レーザー実験は物質の高励起や多重電離、電子相関の絡む複雑な現象を観測するため、実験単独ではその解釈や予測が極めて難しい。確実な予言力のある精密な理論・計算手法が不可欠である。

非相対論的領域での電磁場と物質の相互作用は時間依存シュレーディンガー方程式 (TDSE) によって精確に記述されるが、多電子 TDSE を直接解くことは不可能である。従来、有効一電子近似 (SAE) や時間依存ハートリー・フォック法 (TDHF)、時間依存密度汎関数法 (TDDFT) などが用いられてきた。しかし SAE や TDHF, TDDFT では電子相関を精確に取り込むことができない。これに対して厳密に多電子ダイナミクスを記述し得る手法が多配置時間依存ハートリー・フォック (MCTDHF) 法に代表される時間依存多配置自己無撞着場法 (TD-MCSCF) である[1-7]。TD-MCSCF 法は次式の配置間相互作用 (CI) 波動関数に基づく：

$$\Psi(t) = \sum_I C_I \Phi_I = (C_0 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_3 + \dots) \Phi_{\text{ref}}$$

ここで  $\Phi_I$  は軌道関数  $\{\varphi_i\}$  から作られるスレーター行列式であり、最右辺は展開を TDHF 波動関数  $\Phi_{\text{ref}}$  からの一電子励起 ( $\hat{C}_1$ )、二電子励起 ( $\hat{C}_2$ )、三電子励起 ( $\hat{C}_3$ ) … のように分類している。一般に TD-MCSCF 法では、CI 係数  $\{C_I\}$  と軌道関数  $\{\varphi_i\}$  の両方を時間発展させる。これにより、原理的には、有限の軌道で電子基底状態、束縛励起

状態，連続状態およびそれらの重ね合わせをシームレスに記述することができる。

しかし，厳密ゆえ計算コストが過大な完全 CI 法を除き，展開を打ち切った CI 波動関数に基づく手法はいずれも「サイズ無矛盾性の欠如」という問題を抱えており，より大きな系を扱うことのできるサイズ無矛盾な時間依存多体理論が求められていた。そこで我々は，次式に基づく時間依存最適化結合クラスター法 (TD-OCC) を開発した [8]。

$$\Psi(t) = e^{\hat{T}} \Phi_{\text{ref}} = e^{\hat{T}_2 + \hat{T}_3 \dots} \Phi_{\text{ref}}.$$

時間に依存しない結合クラスター理論と同様に，TD-OCC 法ではクラスター演算子  $T$  の展開を打ち切ってもサイズ無矛盾であり，電子数に依らない計算精度と物性値の示量性が保証される。さらに TD-MCSCF 法と同様に軌道も時間発展させることで，原理的には，基底・励起・連続状態を有限の軌道および低励起演算子のみで記述できる。

上に述べた TD-MCSCF 法や TD-OCC 法の長所を活かし，超短パルス・高強度レーザー下の高励起や多重電離，電子相関の複雑に絡む現象を，実際に，精度良くシミュレートするには，時間に依存する軌道の柔軟かつ効率的な離散化が鍵を握る。これまで我々は直線偏光中の原子に特化した有限要素離散値表現基底による実装 [9]，一般の分子において格子点分布を最適化した多重解像度デカルト座標上の有限差分実装 [10]，有限のシミュレーション領域の境界における波動関数の非物理的な反射を効率よく回避するための無限次元外部複素スケーリング法 [11]などを報告してきた。本発表ではこれらの手法を概観したあと，ノルム保存型擬ポテンシャル下で，

- (i) 原子核近傍での高い格子点密度，
- (ii) 遠方での低い（必要十分な）格子点密度，
- (iii) 反射を避けるための複素座標への滑らかな接続

の条件を同時に実現する一般化曲線座標を導入し，その上での有限差分実装について進捗を報告する。

## 【参考文献】

- [1] T. Kato and H. Kono, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 533 (2004)
- [2] J. Caillat et al, *Phys. Rev. A* **71**, 012712 (2005).
- [3] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **87**, 062511 (2013).
- [4] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **88**, 023402 (2013).
- [5] H. Miyagi and L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **89**, 063416 (2014).
- [6] D. J. Haxton and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **91**, 012509 (2015).
- [7] T. Sato and K. L. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **91**, 023417 (2015).
- [8] T. Sato et al, *J. Chem. Phys.* **148**, 051101 (2018).
- [9] T. Sato et al, *Phys. Rev. A* **94**, 023405 (2016).
- [10] R. Sawada et al, *Phys. Rev. A* **93**, 023434 (2016).
- [11] Y. Orimo et al, *Phys. Rev. A* **97**, 023423 (2018).

## Population inversion in laser-driven $N_2^+$

○ Youyuan Zhang<sup>1</sup>, Erik Lötstedt<sup>1</sup>, Kaoru Yamanouchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, the University of Tokyo, Japan

**[Abstract]** We simulate the time-dependent population transfer process of  $N_2^+$  generated in an intense laser pulse using the quasi-stationary Floquet theory by assuming that  $N_2^+$  experiences an intense laser pulse with sudden turn-on. We find that a light-dressed B state is adiabatically transformed to the vibrational ground state ( $v = 0$ ) of the field-free B state when the pulse vanishes. In addition, a part of the population is transferred to the electronically excited A state through the one-photon resonance, which also contributes to decreasing the final population in the X state. We conclude that the population inversion achieved between the B state and the X state of  $N_2^+$  is ascribed to the sudden turn-on of the intense laser pulse as well as to the population transfer from the X state to the A state.

**[Introduction]** A pulsed intense laser field induces ionization of atoms and molecules when the amplitude of the laser field is sufficiently high, and the generated ions start being exposed to an intense field immediately. Recently, we demonstrated that this sudden exposure to an intense laser field could transfer a population in the lower level in a two-level system efficiently to the higher level even when the energy gap between the two levels is twice as large as the photon energy of the laser field [1]. This scenario of the population transfer to the excited state is expected to be universal and can be applied to an interpretation of population inversion of any kind of atomic and molecular ions created in a pulsed intense laser field.

It was reported recently that, when 800 nm intense laser pulses were focused in air, coherent emission at 391 nm is generated, showing that the population inversion was achieved between the electronically excited B state and the electronic ground X state in  $N_2^+$  created in the laser field [2]. In the present study, in order to investigate the mechanism of the population inversion leading to the air lasing, we apply the quasi-stationary Floquet theory to the three lowest lying electronic states, X, A, and B, of  $N_2^+$  exposed to an intense laser pulse with the sudden turn-on.

**[Methods]** The electronic ground X state of  $N_2^+$  is coupled optically with the electronically excited B state by a light field component parallel to the N-N molecular axis, while the X state is coupled optically with the electronically excited A state by a light field component perpendicular to the molecular axis while there is no optical coupling between the A state and the B state because both of them are *ungerade* in symmetry. By solving the Floquet eigenequation [1] at each point in time, the wave function of the system can be expressed by a Floquet basis functions as

$$\Psi(r, t) = \sum_{q=1}^{3N} k_q e^{-i\varepsilon_q^F t/\hbar} \Phi_q(r, t) = \sum_{q=1}^{3N} k_q e^{-i\varepsilon_q^F t/\hbar} \sum_{n=-m}^m \sum_{\alpha=X,A,B} \sum_{v=0}^{N-1} \phi_{\alpha v, q}^{(n)}(t) \psi_{\alpha, v}(r) e^{-in\omega t}, \quad (1)$$

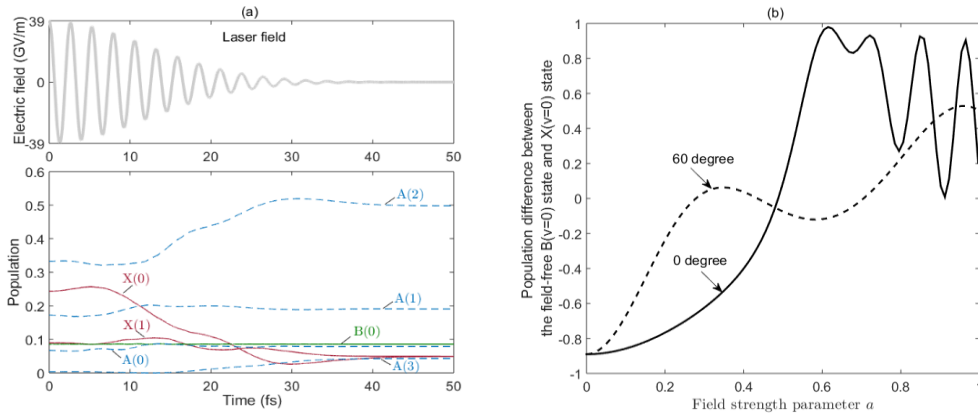
where  $r$  is the internuclear distance,  $k_q$  is a coefficient,  $\varepsilon_q^F$  is the eigenenergy for the  $q$ -th Floquet state  $\Phi_q(r, t)$ . In eq. (1),  $\phi_{\alpha v, q}^{(n)}$  is the coefficient of the  $v$ -th vibrational state in the electronic state  $\alpha$  shifted by  $n$  photons, and  $\omega$  is the angular frequency of the

laser field. The same  $N$  value is adopted for the three electronic states.

The population  $|k_q(t)|^2$  in the  $q$ -th Floquet state is obtained as the projection of the wave function  $\Psi(r, t)$  of the system on  $\Phi_q(r, t)$ . Because a Floquet state is correlated to a corresponding field-free state after the pulse vanishes, we label a Floquet state, which becomes the  $i$ -th vibrational state in the field-free electronic state  $\alpha$ , as an  $\alpha(v = i)$  Floquet state.

## [Results and Discussion]

By solving the time-dependent Schrödinger equation, the time-dependent populations in the Floquet states of  $N_2^+$  were obtained. In Fig. 1(a), the populations in the seven most populated Floquet states are plotted. In the calculation, the angle  $\theta$  between the N-N



**Fig. 1.** (a) Time-dependent populations in the Floquet states at the field intensity of  $2 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ . The  $N_2^+$  molecular ions are aligned so that the angle between the N-N axis and the field polarization direction becomes  $\theta = 60^\circ$ . (b) Final population differences between the field-free  $B(v = 0)$  state and the  $X(v = 0)$  state under different field intensities obtained when the Schrödinger equation was solved directly.

molecular axis and the polarization direction of the laser field was set to be  $\theta = 60^\circ$ . As seen in Fig. 1(a), about 10% of the population is transferred to the  $B(v = 0)$  Floquet state immediately after the field is suddenly turned on, and the population stays almost constant during the interaction with the remaining part of the laser pulse, which means that the population gained by the  $B(v = 0)$  Floquet state at  $t = 0$  is transferred adiabatically to the vibrational ground state of the B state. At the same time, the population is also transferred among the Floquet states formed by the non-adiabatic Floquet coupling between the X and A states at the near one-photon resonance. At the end of the laser pulse, population inversion between the X and B states is achieved.

We compare the results obtained when  $\theta = 0^\circ$  with that obtained when  $\theta = 60^\circ$ . As shown in Fig. 1(b), when  $\theta = 60^\circ$ , the minimum laser field intensity required for achieving the population inversion between the vibrational ground X state and the vibrational ground B state is only a half of that required when  $\theta = 0^\circ$ , showing that the population transfer from the X state to the A state lowers the population in the X state and facilitates the population inversion between the X state and the B state, resulting in the air lasing at 391 nm.

## [References]

- [1] Y. Zhang, E. Lötstedt, and K. Yamanouchi, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **50**, 185603 (2017).
- [2] H. Xu, E. Lötstedt, A. Iwasaki, K. Yamanouchi, *Nat. Commun.* **6**, 8347 (2015).

## ナノ材料への応用へ向けたフラグメント分子軌道法と 密度汎関数強束縛法を用いた理論開発

<sup>1</sup>京大福井セ, <sup>2</sup>産総研CD-FMat  
○西本佳央<sup>1</sup>, フェドロフドミトリ<sup>2</sup>

### Method Development with the Fragment Molecular Orbital and Density-Functional Tight-Binding Methods Aiming at Applications to Nanomaterials

○Yoshio Nishimoto<sup>1</sup>, Dmitri Fedorov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

<sup>2</sup> *Research Center for Computational Design and Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan*

**【Abstract】** The exactly analytic gradient is derived and implemented for the fragment molecular orbital (FMO) method combined with density-functional tight-binding (DFTB) using adaptive frozen orbitals. The response contributions which arise from freezing detached molecular orbitals on the border between fragments are computed by solving Z-vector equations. The accuracy of the energy, its gradient, and optimized structures is verified on a set of representative inorganic materials and polypeptides. FMO-DFTB is applied to optimize the structure of a silicon nanowire, and the results are compared to those of density functional theory and experiment. FMO accelerates the DFTB calculation of a boron nitride nano-ring with 7,872 atoms by a factor of 406. Molecular dynamics simulations using FMO-DFTB applied to a 10.7  $\mu\text{m}$  chain of boron nitride nano-rings, consisting of about  $1.2 \times 10^6$  atoms, reveal the rippling and twisting of nano-rings at room temperature.

**【序】** これまで、巨大系を取り扱うために様々な手法が提案されてきた。フラグメント分子軌道 (FMO) 法は、系全体を小さなフラグメントへと分割し、フラグメントの計算の和をとることにより、系全体のエネルギーやプロパティを計算する手法である。共有結合を跨いでフラグメント分割を行う際に注意しなければならない点は、軌道を二重に用いないように、作用素を導入して変分空間を射影する必要がある点である。これまで、一般的に知られている FMO 計算は、hybrid orbital projection (HOP) と呼ばれる方法により実現されてきた。これは、 $\text{CH}_4$  の局在分子軌道の軌道係数を利用して射影する方法である。しかし、この手法は分割する共有結合の距離が近い際に問題が生じる。そこで、2008 年に新しく adaptive frozen orbital (AFO) を用いる手法が提案された[1]。この手法は、モデル系と呼ばれるさらに小さな部分系を用いて局在化軌道を on the fly に計算し、こうして得られた局在分子軌道を用いてフラグメント計算を行う。いくつかの応用例が知られているが、これまで解析的勾配の導出・実装は成されていない。そこで本研究では、FMO/AFO の解析的勾配を導出・実装することにした。通常量子化学計算では計算時間がかかるため、半経験的量子化学計算手法の一つである密度汎関数強束縛 (DFTB) 法と FMO 法を組み合わせ、FMO-DFTB 法を用いることにした。

**【方法 (実験・理論)】** 導出に当たって、HOP と AFO とで大きく異なる点が二つ認識

する必要がある。一つ目は、HOP では系の構造によらず混成軌道が固定されている一方で、AFO では系の構造が変化するにつれて局在分子軌道も変化していくため、この変化が及ぼす電子構造への影響（応答項）も取り入れなければならない。このため、従来とは別に二種類の応答方程式（coupled-perturbed 方程式または Z-vector 方程式）を解く必要があると分かった。二つ目は、AFO ではエネルギー標式を変分的に導出した Hamiltonian を用いているわけではないため、Lagrange multiplier の非対角ブロックがゼロにならないので、さらに応答方程式を解かなければならない。そればかりではなく、HOP で提案された self-consistent Z-vector equation も解く必要があるため、合計で四種類の応答項を計算する必要があると分かった。これら四種類の応答項は、Z-vector 方程式を正しい順番で解くことで、効率よく計算することができる。具体的には、二量体・三量体で Z-vector 方程式を解き、一量体で self-consistent Z-vector 方程式を解き、モデル系で局在 Z-vector 方程式と通常の Z-vector 方程式を解く。以上を GAMESS-US に導出し、さらに並列計算を可能にした。

**【結果・考察】** たんぱく質のような有機分子の場合、AFO より HOP の方が精度良く計算できる場合が多い。しかし、FMO2-DFTB2/HOP を用いて無機分子の一つであるゼロライトの系を計算すると、エネルギーで +32.84 kcal/mol の誤差が出た。一方で FMO2-DFTB2/AFO を用いて同様の計算をすると、誤差は -0.60 kcal/mol 程度となり、無機分子に対しては今回開発した FMO-DFTB/AFO は有用であることが分かる。実装した勾配の解析的精度に関しては、数値微分との差が  $10^{-5}$  hartree/bohr 程度であると分かった。基本的には、残りの誤差は数値微分の誤差による物であると考えられる。また、計算時間に関しては、FMO-DFTB/AFO は FMO-DFTB/HOP よりも 1.6 倍から 2.3 倍の時間がかかる。これは、AFO で用いる Hamiltonian の計算に時間がかかる（SCF サイクル毎に必要）点や、新しく三種類の Z-vector 方程式を解かなければならないためである。しかし、7,872 原子から成るホウ素-窒素リングの計算では、従来の DFTB 法（1 CPU コアで約 12 時間）よりも FMO2-DFTB2/AFO（1 CPU コアで 104.7 秒）は 400 倍程度高速である。

今回実装した FMO-DFTB/AFO を用いて、分子動力学シミュレーションを行った。対象とした系は、1,180,800 原子から構成されるホウ素-窒素リングである。1 fs のタイムステップを用いて、500 ステップのシミュレーションを行うことができた。今回の計算は短時間ではあるが、このシミュレーションは 24 コアの計算機一台を用いて行っている。500 ステップの計算に 181 時間かかっており、1 ステップの計算は約 22 分で計算が可能であった。今後、より充実した計算資源を利用することが可能になれば、さらに長時間かつ大規模な分子動力学シミュレーションが可能になることを示唆している。

以上の通り、本研究では FMO-DFTB/AFO のエネルギーと解析的勾配を導出・実装した。これまでの FMO-DFTB 法の応用例は、主にたんぱく質や DNA、あるいは分子クラスターの場合が多かったが、本研究により無機材料やナノ材料への展開を可能にした。本研究では FMO-DFTB 法と Pipek-Mezey の局在化を用いて導出・実装をしたが、大部分の理論は他の FMO 法と組み合わせた量子化学計算手法（Hartree-Fock や density functional theory）にも適用可能である。また、本研究で開発した手法は、正式版の GAMESS-US で公開する計画をしている。

## 【参考文献】

- [1] D. G. Fedorov *et al.* *J. Phys. Chem. A* **112**, 11808 (2008).
- [2] Y. Nishimoto and D. G. Fedorov *J. Chem. Phys.* **148**, 064115 (2018).



## 分割統治型MP2計算における誤差自動制御スキームの開発

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理, <sup>3</sup>JSTさきがけ, <sup>4</sup>京大ESICB

○藤森 俊和<sup>1</sup>, 小林 正人<sup>2,3,4</sup>, 武次 徹也<sup>1,2,4</sup>

### Automatic Error Control Scheme in Divide and Conquer MP2 Calculation

○Toshikazu Fujimori<sup>1</sup>, Masato Kobayashi<sup>2,3,4</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2,4</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

<sup>3</sup> PRESTO-JST, Japan

<sup>4</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** We have developed a fragmentation-based linear-scaling electronic structure method, called the divide-and-conquer (DC) method, for large systems such as proteins. In the DC method, a buffer region is included in the fragment calculation and its size affects the energy error introduced by the fragmentation. We have reported a method to automatically determine the appropriate buffer region in DC-SCF calculation [2]. In this study, we extend the automatic determination scheme of the buffer region to the DC-MP2 electron correlation calculation based on the atomic orbital (AO)-Laplace MP2 formalism.

**【序】** 生体分子を含む大規模系の電子状態では、分散力をはじめとする弱い相互作用が本質的に重要となるケースが多く見受けられる。そのため、大規模系の反応解析には、電子相関を考慮した高精度電子状態計算手法が必要となる。大規模計算を可能にする手法として、フラグメント分割型電子状態計算手法が数多く開発されてきた。しかし、これらの計算手法では電子状態計算の相関レベルに応じた誤差に加えて、フラグメント分割に伴うエネルギー誤差が新たに生じる。我々は分割統治 (DC) SCF 計算[1]において、エネルギー誤差に基づいてフラグメント分割を自動的に決定する手法を提案した[2]。本研究では、原子軌道 (AO) に基づく Laplace 変換 MP2 法[3]を参考に、電子相関を含む DC-MP2 計算[4]に対してエネルギー誤差に基づいて自動的にフラグメント分割を行う手法を開発した。

**【理論】** DC 法の部分系では、重なりなく分割された中央領域  $S(\alpha)$  にバッファ領域を加えた局在化領域  $L(\alpha)$  の中で分子軌道 (MO) が構築される。DC-MP2 法では、この部分系の MO を用いて部分系  $\alpha$  の中央領域に対応する電子相関エネルギー  $E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}$  を下式で算出する。

$$E_{\text{corr}}^{\alpha(2)} = \sum_{i^{\alpha}, j^{\alpha}} \sum_{a^{\alpha}, b^{\alpha}} \sum_{\mu \in S(\alpha)} \frac{C_{\mu i}^{\alpha} (\mu a^{\alpha} | j^{\alpha} b^{\alpha})}{\epsilon_i^{\alpha} + \epsilon_j^{\alpha} - \epsilon_a^{\alpha} - \epsilon_b^{\alpha}} [2(a^{\alpha} i^{\alpha} | b^{\alpha} j^{\alpha}) - (a^{\alpha} j^{\alpha} | b^{\alpha} i^{\alpha})] \quad (1)$$

$E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}$  を全部分系で足し合わせて、全系の電子相関エネルギーと近似する。

$$E_{\text{corr}}^{(2)} = \sum_{\alpha} E_{\text{corr}}^{\alpha(2)} \quad (2)$$

DC 法ではバッファ領域を大きくすることにより、通常法とのエネルギー誤差を系統的に小さくすることができる。しかし、適切なバッファ領域の大きさは系に依存する。本研究では、まず、AO-Laplace MP2 法と Schwarz の不等式に基づき、部分系  $\alpha$  のバッファ領域に存在する原子  $B$  の電子相関エネルギー寄与の上限を、下式により見積もることができることを見いだした。

$$|E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}| \sim \omega_1 \sum_{B \in L(\alpha)} \sum_{\mu \in S(\alpha)} \sum_{\nu \in B} \sum_{\gamma \kappa} |X_{\mu\gamma}^{\alpha}| |Y_{\nu\kappa}^{\alpha}| A_{\mu\nu} [2A_{\kappa\gamma} \max(\mathbf{A})] = \sum_{B \in L(\alpha)} E_B^{\alpha(2)} \quad (3)$$

ここで  $\omega_1$  は定数であり、 $\mathbf{X}$  と  $\mathbf{Y}$  はエネルギー重み付き密度行列、 $A_{\mu\nu} = |(\mu\nu|\mu\nu)|^{1/2}$  である。DC-MP2 計算におけるバッファ領域の大きさは DC-SCF 計算よりも一般的に小さくて良いことを利用し[5]、上式に基づいて DC-MP2 計算におけるバッファ領域を再構築するスキームを開発した (Fig. 1)。本手法を用いることで、電子相関エネルギーに対して適切なバッファ領域の大きさを自動的に決定することができる。

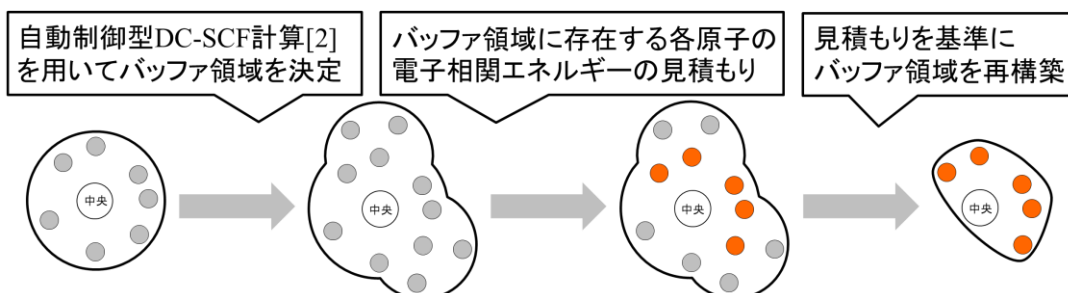


Fig. 1. Automatic determination scheme for DC-MP2 buffer region.

**【結果・考察】** 水分子 100 個の箱型モデル系に対して本手法を適用し、電子相関エネルギー誤差に対する閾値依存性を調べた (Table 1)。閾値  $e_{\text{thresh}}$  を厳しくすることで、1 原子当たりのエネルギー誤差 (Diff.) は系統的に減少している。また、閾値が小さくなるにつれて、各部分系における長軸半径の平均値  $\langle r \rangle$  も増加している。これらの結果から、各部分系がエネルギーに対して適切なバッファ領域を選択していることが確認できた。

次にポリエチレン鎖 ( $C_nH_{n+2}$ ) を用いて、本手法のスケールリング評価を行った (Fig. 2)。比較として示したのは、通常の MP2 計算における計算時間である。バッファ領域を自動決定した場合であっても、従来の DC-MP2 法と同様に分子サイズに対しほぼ線形の計算時間を達成することが分かった。

Table 1. Dependence of the automated DC-MP2 correlation energy ( $E_{\text{corr}}^{(2)}$ ) and the average major axis radius ( $\langle r \rangle$ ) on the energy threshold ( $e_{\text{thresh}}$ ) in 100 water molecule calculation with 6-31G(d) basis set.

$e_{\text{thresh}}/\mu E_h$	$E_{\text{corr}}^{(2)}/E_h$	(Diff.) $/\mu E_h \cdot \text{atom}^{-1}$	$\langle r \rangle / \text{\AA}$
100.000	-19.099151	(+28.34)	10.27
10.000	-19.102048	(+18.68)	11.20
1.000	-19.103825	(+12.76)	12.09
0.100	-19.104945	(+9.02)	12.82
0.010	-19.105635	(+6.72)	13.56
Standard-MP2	-19.107652		

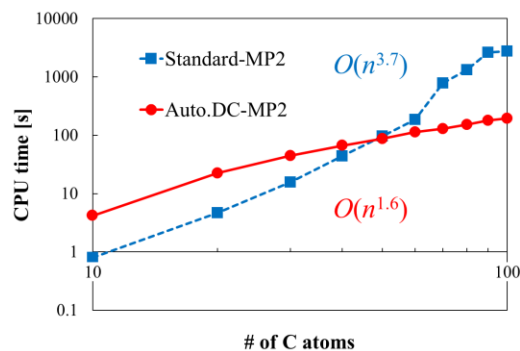


Fig. 2. System-size dependence of the CPU times for standard MP2 and automated DC-MP2 calculations of  $C_nH_{n+2}$ .

## 【参考文献】

- [1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5674.
- [2] M. Kobayashi, T. Fujimori, and T. Taketsugu, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 909.
- [3] M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 147; M. Kobayashi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 250.
- [4] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074103.
- [5] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2227.

## フラグメント分子軌道法に基づくGW法の開発

分子研  
○藤田貴敏

### Development of Fragment Molecular Orbital-Based GW Method

○Takatoshi Fujita  
*Institute for Molecular Science, Japan*

**【Abstract】** Predicting energy difference among the Frenkel exciton state, charge-transfer states, and charge-separated states is essential for understanding charge separation and recombination processes in organic optoelectronic materials. The GW many-body Green's function approach has been established as an accurate and efficient method to predict the electronic levels. In this study, we develop the fragment-based GW method suitable to treat large molecular systems, on the basis of the fragment molecular orbital (FMO) method. We rely on the Coulomb hole plus screened exchange (COHSEX) approximation of the GW method. We carried out benchmark calculations to evaluate the accuracy of the fragmentation in the self-energy matrix, confirming that the FMO-COHSEX reproduce the conventional results with reasonable accuracy. In addition, although the COHSEX overestimates fundamental gaps, it can reasonably describe solid-state effects on electronic structures, such as induced polarization and dispersion. Illustrative applications for the pentacene thin film and organic/organic interface will also be presented.

**【序】** 有機光デバイス系の電荷分離・再結合過程を理解するためには、電子-正孔間の引力である励起子束縛エネルギーを決めることが必要不可欠である。しかし、これまでの研究では粗っぽい見積もりしか行われておらず、推定されている値に大きなばらつきがあるのが現状であった。励起子束縛エネルギーを決める要因として、電子-正孔のクーロン力、電荷の非局在化効果、環境の誘起分極効果などがある。本研究ではGW/Bethe-Salpeter equation(BSE)法に着目する。GW/BSE法では誘電関数を考慮しつつ軌道エネルギーや励起エネルギーを計算する手法であり、電荷分離に伴う環境の分極効果を記述することができるため、励起子束縛エネルギーの評価に有用であると期待できる。本研究ではGW/BSE法で大規模分子系を扱うことを目指して、フラグメント分子軌道法(FMO)に基づいたGW法の開発を行う[1]。

#### 【方法】

GW法は自己エネルギーをグリーン関数と遮蔽クーロン力の積で近似する手法である。本研究では、FMO-LCMO法[2]と同様に、多体展開として全系の自己エネルギー行列を計算する。

$$\Sigma = \sum_I \Sigma^I + \sum_{I>J} (\Sigma^{IJ} - \Sigma^I - \Sigma^J)$$

ここで  $\Sigma^X$  はフラグメントモノマー( $X=I$ )やダイマー( $X=IJ$ )の自己エネルギーであり、 $\Sigma^X = G^X W$  として計算する。ここで  $G^X$  はフラグメントのグリーン関数であり、 $W$  は全系の遮蔽クーロンである。

本研究ではGW法の近似であるCoulomb hole plus screened exchange (COHSEX)近似

を用いる。COHSEX 近似の基では自己エネルギー演算子を次のように分解できる。

$$\Sigma_{COHSEX}^X = V_{HFX}^X + \Sigma_{cSEX}^X + \Sigma_{COH}^X$$

ここで  $V_{HFX}$  は HF 交換項、 $\Sigma_{cSEX}$  は screened exchange の相関部分、 $\Sigma_{COH}$  は Coulomb hole 項である。

GW 法のモジュールは実空間補助基底を使った実装を行い[3]、プログラムは ABINIT-MP[4]を基に開発を行った。

## 【結果】

FMO-COHSEX 法のベンチマークとして、(1)遮蔽クーロンの精度検証、(2)全系の自己エネルギーの精度検証、(3)動的遮蔽の影響の解析、を行った。フラグメント分割した FMO-COHSEX が全系の COHSEX の準粒子エネルギーを数十 meV 以下の精度で再現できることがわかった。また、COHSEX はギャップを過大評価するものの、分子集積に伴う電子状態変化(誘起分極・バンド分散)は精度良く再現できることがわかった。

手法のデモンストレーションとして、ペンタセン薄膜に適用した例を示す。Fig.1(a)の構造に対して B3LYP/6-31G\*を参照とした FMO-COHSEX 計算を行った。薄膜中の各ペンタセン分子の HOMO-LUMO ギャップを Fig1(b)に示す。孤立ペンタセンのギャップは、B3LYP で 2.190 eV、COHSEX で 5.676eV であった。ペンタセン薄膜中のギャップを解析したところ、B3LYP では、(i)薄膜中のギャップは孤立ペンタセンのものからあまり変化せず、(ii)ギャップがペンタセンの置かれた環境に依存しない。一方、COHSEX では、(i)薄膜中のギャップは孤立ペンタセンと比べて減少する傾向にあり、(ii)個々の分子の環境によりギャップが大きく変化していることがわかった。

発表では FMO-COHSEX のベンチマークの詳細や、ペンタセン薄膜への適用例、有機/有機界面への適用例についても報告する。

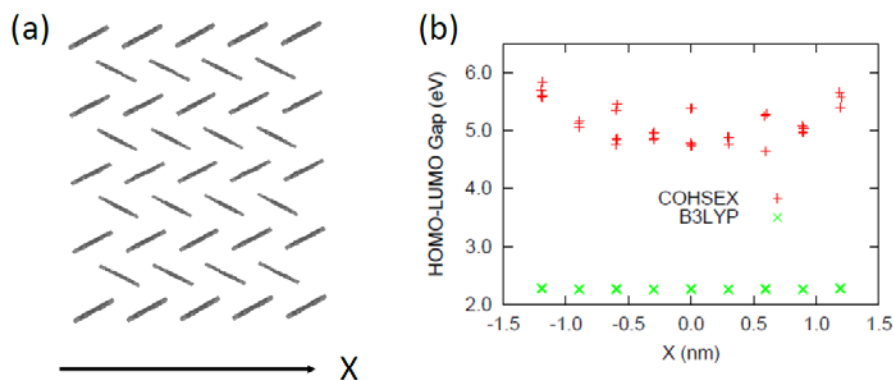


Fig.1 (a) The structure of pentacene thin film [5] and (b) HOMO-LUMO gap (eV) of each molecule in the thin-film structure.

## 【参考文献】

- [1] T.F. and Y. Noguchi, in preparation. [2] S. Tsuneyuki et al., Chem. Phys. Lett. **476**, 104 (2009). [3] X. Ren et al., New. J. Phys. **14**, 053020 (2012). [4] S. Tanaka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 10310 (2014). [5] S. Schifer et al., J. Am. Chem. Soc. **34**, 10316 (2007).

## **Analysis Tools for Linear Scaling Quantum Chemistry Calculations**

○William Dawson<sup>1</sup>, Luigi Genovese<sup>2</sup>, Takahito Nakajima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>RIKEN Center for Computational Science, Japan

<sup>2</sup>French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, France

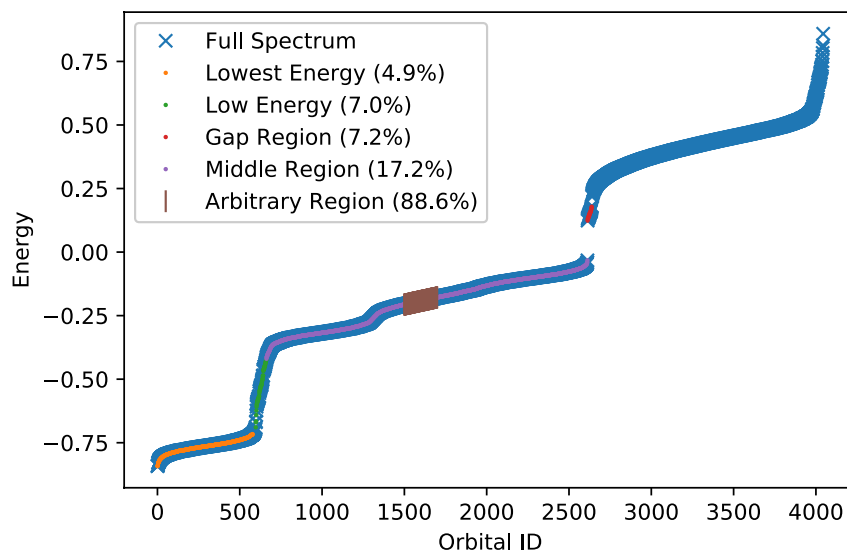
**[Abstract]** The development of efficient linear-scaling algorithms alongside steady increases in computational power have made ab-initio calculations with thousands of atoms more and more common place. However, compared to calculations on small systems, there still remains a deficiency in the kinds of tools available to post-process and analyze the results. In this talk, we will discuss new algorithms and computational techniques we have been developing to help interpret the results of calculations in the linear-scaling regime. One key approach to understanding large systems is the ability to partition a system into smaller building blocks. In this talk, we will consider how to automatically decompose a system into building blocks using the information in the one particle density matrix. We will demonstrate the utility of these tools by presenting an analysis of various biological systems in realistic environments.

**[Introduction]** Commonly used computational techniques for computing the properties of molecular systems from first-principles are often limited to systems of fewer than one thousand atoms due to computational costs that grow cubically or worse with the size of the system. In order to overcome these bottlenecks, linear-scaling methods both for the construction of the Hamiltonian and for computing the density matrix have been developed[1]. However, while these techniques can enable calculations on larger molecules in more realistic environments, this increase in system size also leads to an increased challenge in interpreting calculation results. This challenge is made even more difficult by deficiencies in analysis tools that can efficiently be applied to large systems.

**[Methods]** One of the main bottlenecks that needs to be avoided when performing linear-scaling calculations is the computation of the density matrix through the eigendecomposition of the Hamiltonian. Linear-scaling methods directly compute the density matrix using methods such as the Fermi Operator Expansion, density matrix minimization, density matrix purification, etc, which can effectively exploit the sparsity of the density matrix. While these methods allow for the efficient calculation of the ground state density, information about the eigenspectrum is lost.

The basis of these diagonalization free methods is the calculation of a projector on to the occupied subspace of a matrix. By changing the target subspace, these methods can also be employed to slice up the eigenspectrum into arbitrary patches, which might then be recombined to recover the full eigenspectrum[2]. In many cases, the projectors associated with these patches of the spectrum also have significant sparsity, allowing for an efficient divide and conquer approach to computing the eigenspectrum. Once a local energy envelope has been chosen, we might also investigate the locality in space using the sparsity of the density matrix. Mohr et al.[3] has shown that a good measure for the locality of the region is whether the sub-density matrix associated with a given region is idempotent.

**[Results and Discussion]** In Fig. 1, we plot the eigenspectrum of a small protein (1L2Y [4]) in a salt water solution computed using the linear scaling version of BigDFT[5]. The density matrix is moderately sparse, with about 14% of its entries being nonzero. We have also computed the density matrices associated with only certain subsets of the energy spectrum. While arbitrary energy regions can lead to significant fill in, if these subset regions are chosen well, a significant amount of sparsity remains. This locality in space and energy allows for efficient calculation of the molecular orbitals of this system. This information, combined with the purity indicator metric, allows for the partitioning of large systems into smaller building blocks.



**Fig. 1.** Density matrix sparsity for different energy regions.

## [References]

- [1] Bowler, D. R., and Tsuyoshi Miyazaki. "Methods in electronic structure calculations." *Reports on Progress in Physics* 75, no. 3 (2012): 036503.
- [2] Bai, Zhaojun, and James Demmel. "Using the matrix sign function to compute invariant subspaces." *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications* 19, no. 1 (1998): 205-225.
- [3] Mohr, Stephan, Michel Masella, Laura E. Ratcliff, and Luigi Genovese. "Complexity Reduction in Large Quantum Systems: Fragment Identification and Population Analysis via a Local Optimized Minimal Basis." *Journal of chemical theory and computation* 13, no. 9 (2017): 4079-4088.
- [4] Neidigh, Jonathan W., R. Matthew Fesinmeyer, and Niels H. Andersen. "Designing a 20-residue protein." *Nature Structural and Molecular Biology* 9, no. 6 (2002): 425.
- [5] Mohr, Stephan, Laura E. Ratcliff, Paul Boulanger, Luigi Genovese, Damien Caliste, Thierry Deutsch, and Stefan Goedecker. "Daubechies wavelets for linear scaling density functional theory." *The Journal of chemical physics* 140, no. 20 (2014): 204110.