

櫻井-杉浦法を用いた TDDFT による内殻励起状態の高速計算

○小林 正人、土持 崇嗣、中田 彩子、今村 穰、中井 浩巳

早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

CIS 法や TDDFT で現れる大規模固有値問題を解く効率的な手法として、Davidson の対角化^[1]が知られている。しかし、この手法は価電子の低励起状態を求めるのには有効であるが、内殻励起状態のような高励起状態を求めることは困難である。本研究では、櫻井と杉浦により最近提案された射影法^[2]を TDDFT 計算に用いて、内殻励起状態を効率的に求める手法を開発した^[3]。

【櫻井-杉浦法を用いた TDDFT 計算】

櫻井-杉浦法では、与えられた固有値問題に対して指定した領域内の固有値のみを求めることができ、問題を効率的に解くことが可能である。内殻励起エネルギーに関しては固有値の範囲の予測が立てやすいため、櫻井-杉浦法を効果的に適用することが可能である。さらに、TDDFT ハミルトニアン要素のスクリーニングを行い、疎行列線形ソルバを用いることで計算時間を大幅に短縮することが可能である。本検討では、スクリーニングの閾値を定数 θ として計算を行った。また、疎行列ソルバには PARDISO^[4]を用いた。

【結果】

櫻井-杉浦法を用いた TDDFT コードを GAMESS に実装し、これを用いてシトシン分子(図)の N1s 内殻励起エネルギー計算を行った。交換相関汎関数として、内殻励起の記述にも適した CV-B3LYP^[5]を、基底関数として cc-pVDZ を用いた。TDDFT Hamiltonian 行列の次元数は 3364 である。表にスクリーニング閾値を変えたときの本手法により求められた励起エネルギーと直接法による結果との比較を示す。Hamiltonian 行列の非零成分の数と対角化にかかる CPU 時間も同時に示した。直接法では、N1s 内殻励起エネルギーは 2885 番目より上の準位として求まる。一方、櫻井-杉浦法においてエネルギー範囲 398-403 eV、解の個 $m = 10$ とすると、表に示した状態だけが求まる。CPU 時間は $\theta \geq 8 \times 10^{-3}$ au で直接法よりも高速になった。特に、 $\theta \geq 2 \times 10^{-2}$ au では 30 倍以上高速化されている。さらに、励起エネルギーの誤差は、 $\theta = 2 \times 10^{-2}$ au でも 10^3 eV 以下であり、高精度に求められている。しかし、より大きな閾値を用いた場合は定性的にも正しくない結果を与えている。適切な θ を選ぶことで、本手法を用いて内殻励起状態を高速かつ高精度に求めることができることが示された。

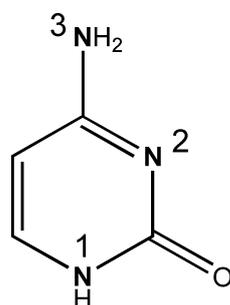


Fig. Cytosine.

Table. N1s excitation energies of a cytosine molecule calculated by the present method in eV. Numbers of non-zero elements and CPU times are shown together.

State	Direct	Present			
		$\theta = 5 \times 10^{-3}$	$\theta = 8 \times 10^{-3}$	$\theta = 2 \times 10^{-2}$	$\theta = 5 \times 10^{-2}$
N(2)1s \rightarrow π_1^* (2885)	399.3949	399.3950	399.3950	399.3950	399.7305
N(2)1s \rightarrow π_2^* (2886)	401.0401	401.0402	401.0402	401.0403	401.1338
N(3)1s \rightarrow π_1^* (2887)	401.2082	401.2083	401.2083	401.2087	401.9934
N(1)1s \rightarrow π_1^* (2888)	401.4650	401.4651	401.4651	401.4651	-
N(2)1s \rightarrow σ_1^* (2889)	402.2029	402.2030	402.2030	402.2032	-
N(2)1s \rightarrow σ_2^* (2890)	402.5038	402.5039	402.5040	402.5047	-
N(3)1s \rightarrow π_2^* (2891)	402.8487	402.8488	402.8487	402.8488	-
# of non-zero elements		520 934	238 218	57 853	23 201
CPU time [sec]	373	427	222	9	3

[1] E.R. Davidson, J. Comput. Phys. **17**, 87 (1975).[2] T. Sakurai and H. Sugiura, J. Comput. Appl. Math. **159**, 119 (2003).[3] T. Tsuchimochi, M. Kobayashi, A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, J. Comput. Chem., *in press*.[4] O. Schenk and K. Gärtner, Future Gen. Comput. Syst. **20**, 475 (2004).[5] A. Nakata, Y. Imamura, T. Otsuka, and H. Nakai, J. Chem. Phys. **124**, 064109 (2006); A. Nakata, Y. Imamura, and H. Nakai, J. Chem. Phys. **125**, 064109 (2006); J. Chem. Theory Comput. **3**, 1295 (2007).