

大規模系を取り扱う分割統治(DC)光学応答計算手法の開発

眞 嗣貴¹、小林 正人^{1,2}、中井 浩巳^{1,3}

¹ 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)

² 分子科学研究所理論・計算分子化学研究領域 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38)

³ 早稲田大学理工学研究所(〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】 分割統治(DC)法は、大規模系の電子状態計算を可能とするための計算手法のひとつで、半経験的手法や DFT に対する高速化手法として提案された[1,2]。当研究室ではこれを拡張し、HF 法にも DC 法を適用[3-5]、また MP2 法や CC 法などの電子相関理論への展開[6-11]を行ってきた。また他の分子物性に関する検討として、機能性高分子材料の誘電率、屈折率、波長分散などの光学応答に影響する周波数依存分極率計算に注目し、効率的な分極率計算のための DC-TDCPHF 法[9]の開発を行ってきた。しかし、より良い精度の計算を行うためには電子相関を考慮した計算を行う必要がある。本研究では DC 法に基づく分極率計算法を DFT 計算に拡張した DC-TDCPDFT 法と DC-DFT-FF 法の二つの方法の開発を行ったのでそれを報告する。

【DC-DFT-FF 法】 分極率 α は全エネルギー W の電場 E に対する二階微分から求められるので、微小な外部電場 ΔE を印加した全エネルギーから有限場 (FF; finite field)法により求められる。本研究では、より効率的な分極率計算のため、FF 法と DC-DFT 法を組み合わせた DC-DFT-FF 法の提案を行った。Fig. 1 にポリエチレン $C_{40}H_{82}$ の分極率のバッファサイズ依存性を示す。部分系を C_2H_4 (or C_2H_5) のユニットとし、バッファは左右の数ユニット、計算レベルは LC-BOP/6-31G** である。バッファサイズが大きくなるにつれて誤差が指数関数的に減少していくことがわかる。バッファサイズが 5 unit では、分極率の誤差は ~ 2 a.u. ($\leq 0.5\%$)まで減少し、十分な精度の計算が可能である。

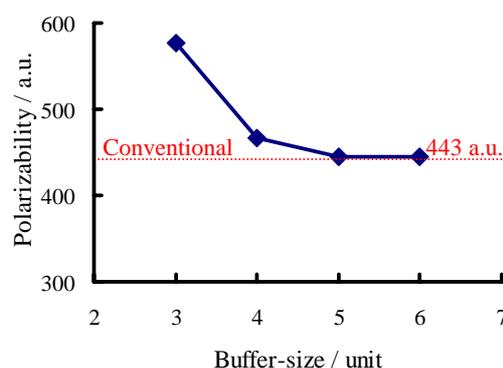


Fig. 1. Buffer-size dependence of polarizability of polyethylene $C_{40}H_{82}$ (LC-BOP/6-31G**).

【DC-TDCPDFT 法】 時間依存 CPDFT(TDCPDFT)方程式から、周波数 ω の振動電場に対する応答密度行列 $\mathbf{D}(\omega)$ を求めることで、周波数依存分極率の計算が可能となる。本研究では TDCPDFT 法に DC 法を適用した DC-TDCPDFT 法の開発を行った。DC-TDCPDFT 法では、全系を部分系 s に分割し、部分系の応答密度行列 $\mathbf{D}^s(\omega)$ を求めることで計算の高速化を図る。

[1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).

[2] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).

[3] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007).

[4] T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Mol. Phys.* **105**, 2799 (2007).

[5] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2706 (2009).

[6] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).

[7] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).

[8] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **129**, 044103 (2008).

[9] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2227 (2009).

[10] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.* **8**, 1 (2009).

[11] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 114108 (2009).

[12] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010).