

動的分極率計算に基づく励起状態計算法: 汎用アルゴリズムの開発

○野中佑太郎¹、吉川武司¹、中井浩巳^{1,4}

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

²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)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京大 ESICB (〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学ローム記念館 316 号室)

【緒言】

当研究室では、線形スケーリング法である分割統治(DC)法を開発し、様々な手法に適用することで大幅な高速化に成功してきた(総説[1]参照)。励起状態についても、周波数ドメインのDC-TDHF法^[2]や動的分極率計算を援用するDC-TDCPHF法を検討し、非局所励起状態を取り扱えるという点では後者の優位性を確認した^[3,4]。しかし、後者を用いる問題点は励起エネルギーの絞り込みおよび振動子強度の計算方法である。そこで、本研究ではこれらの問題に対して理論の検討および汎用アルゴリズムの開発を行い、アルゴリズムの妥当性について検証した。

【理論】

任意の周波数 ω における分極率 $\alpha(\omega)$ は一電子励起の励起エネルギーと振動子強度を用いると、全ての励起状態の寄与の和として次のように表わされる。

$$\alpha(\omega) = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \quad (1)$$

ここで、0は基底状態、 n は励起状態に対応する。 ω_{n0} 、 f_{n0} はそれぞれ励起エネルギー、振動子強度を表す。このとき、励起エネルギーの近傍で分極率が発散することを利用すれば、励起状態計算に応用することができる。つまり、励起エネルギーに近い周波数では、他の励起状態の寄与が無視できる程度に小さくなるため、(1)式は次のように書ける。

$$\alpha(\omega) \Big|_{\omega \approx \omega_{m0}} \approx \frac{f_{m0}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2} \quad (2)$$

ここで、 m はある一つの励起状態を表す。これより、励起エネルギー ω_{m0} と振動子強度 f_{m0} は次のように得られる^[5]。

$$\omega_{m0} = \sqrt{\frac{\alpha(\omega_2)\omega_2^2 - \alpha(\omega_1)\omega_1^2}{\alpha(\omega_2) - \alpha(\omega_1)}}, \quad f_{m0} = -\frac{(\omega_2^2 - \omega_1^2)}{\left(\frac{1}{\alpha(\omega_2)} - \frac{1}{\alpha(\omega_1)}\right)} \quad (3)$$

ここで、 ω_1 、 ω_2 は ω_{m0} に十分近い2点の異なる周波数である。本研究においては極 ω_{m0} を挟む2点を ω_1 、 ω_2 として用いることとする。

【アルゴリズム】

Fig.1 に本研究で採用したアルゴリズムを示す。このアルゴリズムでは、外側のループで一定の間隔 ω_{int} で分極率を計算することで励起を検出する。(1)式より、一つの励起状態 m に注目すると $\omega \rightarrow \omega_{m0} - 0$ の場合正に発散する一方で、 $\omega \rightarrow \omega_{m0} + 0$ の場合負に発散する。この性質より励起エネルギーの前後ではじめて分極率が減少する。したがって、分極率の減少が見られた2つの周波数の間に励起が存在すると判断し、周波数と分極率の値から振動子強度を計算する。内側のループでは外側のループで検出した極を二分法により追い込む。収束条件は振動子強度の誤差 f_{thr} 以内とする。

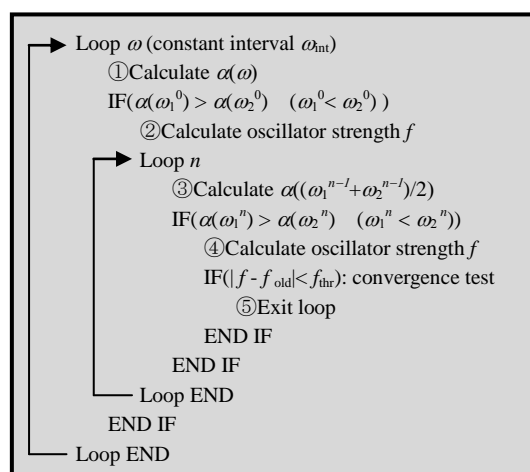


Fig.1. Outline of algorithm

【数値検証】

周波数間隔 ω_{int} 、収束条件 f_{thr} を変化させたときの励起エネルギー、振動子強度に対して数値検証を行った。対象分子はアセトアルデヒド、計算方法はTDCPHF、基底関数は6-31G**, 周波数範囲0-13.5 eVとし、得られた結果を従来の励起状態計算であるTDHFと比較した。結果をTable 1に示す。これより、周波数間隔 ω_{int} を狭くすることで、より多くの励起の分極率のピークを検出できることがわかる。また、この系では周波数間隔 ω_{int} が0.1 eV程度のとき振動子強度0.1以上の励起を検出でき、0.01 eV程度のとき振動子強度0.01以上の励起を検出できることがわかる。また、収束条件 f_{thr} のとき0.001程度で振動子強度を小数点以下2桁の精度で得ることができる。収束条件 f_{thr} が0.01のときでも励起エネルギーはTDHFとよく一致している。

発表当日は他の系に対する数値検証や系のサイズ依存性、擬縮退のように非常に狭い周波数の範囲に複数の励起が存在している場合の対処法についても報告する。

Table 1. $\omega_{\text{int}}, f_{\text{thr}}$ dependence of excitation energy and oscillator strength error

TDHF		TDCPHF(This Study)									
ω/eV	$f/-$	$(\omega_{\text{int}}, f_{\text{thr}})$									
		(1, 0.001)		(0.1, 0.1)		(0.1, 0.01)		(0.1, 0.001)		(0.01, 0.001)	
		$\Delta\omega/\text{eV}$	$\Delta f/-$	$\Delta\omega/\text{eV}$	$\Delta f/-$	$\Delta\omega/\text{eV}$	$\Delta f/-$	$\Delta\omega/\text{eV}$	$\Delta f/-$	$\Delta\omega/\text{eV}$	$\Delta f/-$
4.503	forbidden	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.647	0.179	0.000	0.000	-0.001	0.031	0.000	0.004	0.000	0.001	0.000	0.000
9.043	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000	0.000
10.561	0.004	-	-	-0.003	0.007	-0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	-0.001
11.931	0.128	0.000	0.000	-0.002	-0.031	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
12.435	0.329	0.000	0.000	0.000	-0.010	0.000	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
12.727	0.147	-	-	-0.003	-0.004	0.000	-0.002	0.000	-0.001	0.000	0.000
12.923	0.113	-	-	-0.003	-0.011	-0.003	-0.011	0.000	-0.001	0.000	0.000
12.976	0.010	-	-	-	-	-	-	-	-	0.000	0.000
13.105	0.008	-	-	-0.009	-0.017	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
13.305	0.131	-	-	-0.001	-0.033	0.000	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
CPU time/hour		0.78		0.89		1.11		1.90		8.92	

- [1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.
- [2] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, in press
- [3] 中井浩巳, 吉川武司, 野中佑太郎, 第6回分子科学討論会(東京), 1E18 (2012).
- [4] 野中佑太郎, 吉川武司, 中井浩巳, 第6回分子科学討論会(東京), 4P087 (2012).
- [5] H. P. Roy, A. Gupta, and P. K. Mukherjee, *Int. J. Quant. Chem.* **4**, 75 (1975).