

## 3 項間漸化式法に基づく実時間発展 TDHF/TDDFT の効率的計算

○赤間 知子<sup>1</sup>、佐藤 紀穂<sup>1</sup>、南部 伸孝<sup>1</sup><sup>1</sup>上智大学理工学部物質生命理工学科(〒102-8554 千代田区紀尾井町 7-1)

## 【緒言】

光によって誘起される電子ダイナミクスは、最先端の実験で観測されるようになりつつある超高速現象であり、注目を集めている。特に、分子系において光誘起電子ダイナミクスが生じる場合には、分子デバイス材料への応用が期待されている。このような光誘起機能性分子を設計するためには、まず光誘起電子ダイナミクスのメカニズムを解明する必要がある。このための有用な手段の一つとして、非経験的な理論計算を用いた取り組みが挙げられる。最近では、時間依存 Hartree-Fock (TDHF)法や時間依存密度汎関数理論(TDDFT)の実時間発展(RT)計算による電子ダイナミクスの記述が可能になりつつある[1-3]。しかし、Runge-Kutta 法、Taylor 展開法、split-operator 法等の従来の時間発展法による RT-TDHF/TDDFT 計算では、時間発展演算子の計算に高いコストを要することが多く、これまで適用が限られていた。より効率的かつ高精度な時間発展法として、核波束ダイナミクスの分野で開発された Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づく時間発展法[4]がある。本研究では、3 項間漸化式法に基づく RT-TDHF/TDDFT を開発し、電子のダイナミクスを記述する計算の効率化を目指す。

## 【理論】

TDHF 方程式 (TDDFT の場合は時間依存 Kohn-Sham 方程式) を変形すると、密度行列  $\mathbf{D}(t)$ に関する運動方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] = \hat{L}\mathbf{D}(t) \quad (1)$$

が得られる。 $\hat{L}$  を変換した新しい演算子  $f(\hat{L}) = -(i\hbar / \Delta t) \sinh^{-1}(ia_s \hat{L})$  を導入することにより、密度行列  $\mathbf{D}(t)$ に関する 3 項間漸化式

$$\mathbf{D}(t + \Delta t) = -2ia_s \hat{L}\mathbf{D}(t) + \mathbf{D}(t - \Delta t) \quad (2)$$

を得る。ここで、 $a_s$  はスケール係数である。エネルギーは演算子と同様に変換される。本研究では、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースに、3 項間漸化式 (式(2)) に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを実装した。

## 【結果】

実装したプログラムを用いて、RT-TDHF/6-31G\*\*計算を行った。計算により得られた  $\text{CH}_2\text{O}$  の吸収スペクトルを図に示す。3 項間漸化式に基づく時間発展法(3TRR)及び従来の 4 次の Runge-Kutta 法(RK4)により得られた吸収スペクトルはほぼ一致した。また、いくつかの小分子の計算時間を表に示す。RK4 の場合に比べて、3TRR では 1 ステップ当たりの計算時間が約 4 分の 1 になっており、計算の大幅な効率化に成功した。

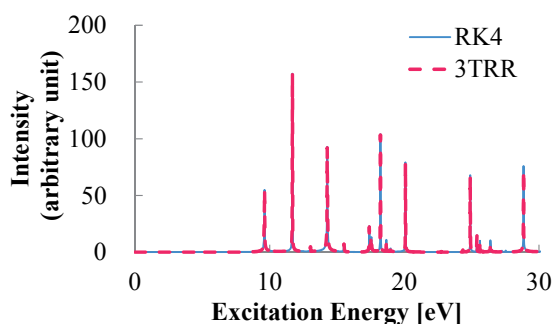


表. RT-TDHF の計算時間 (1 万ステップ)

	基底 数	CPU 時間 [秒]		比
		RK4	3TRR	
$\text{H}_2\text{O}$	25	13.07	3.31	0.2532
$\text{CH}_2\text{O}$	40	64.56	15.81	0.2449
$\text{C}_6\text{H}_6$	120	4494.80	1140.97	0.2538
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	135	13743.22	3546.39	0.2581

図. RT-TDHF 計算による  $\text{CH}_2\text{O}$  の吸収スペクトル

Xeon E5-2680 (2.70GHz), 1 core)

- [1] K. Yabana et al., Phys. Rev. B 54, 4484 (1996); K. Yabana et al., Phys. Status Solidi B 243, 1121 (2006).  
 [2] F. Wang et al., J. Phys. Chem. 126, 134104 (2007). [3] T. Akama and H. Nakai, J. Chem. Phys. 132, 054144 (2010). [4] S. K. Gray et al., J. Chem. Phys. 108, 950 (1998).