

# 演算子の変換に基づく時間微分方程式の効率的な数値解法：

## 3 項間漸化式法の開発

赤間 知子 (上智大学 理工学部 物質生命理工学科)

### 1. 緒言

理論化学に基づくシミュレーションは、化学の分野において、実験と並んで重要な役割を担うようになりつつある。分子を構成する電子や原子核のダイナミクスは量子力学に従うため、時間依存 Schrödinger 方程式や量子 Liouville 方程式等を用いて記述できる。分子のような多体系の場合、時間依存 Schrödinger 方程式の自由度は膨大な数になるため、すべて取り扱うことは現実的でない。そこで、近似理論である時間依存 Hartree-Fock (time-dependent Hartree-Fock; TDHF)法や時間依存密度汎関数理論(time-dependent density functional theory; TDDFT)等が用いられている。これらの時間微分方程式を数値積分して解くという実時間発展(RT)法を用いたシミュレーションにより、電子や原子核のダイナミクスを追跡することができる。特に最近では、RT-TDHF/TDDFT 計算を用いた電子ダイナミクスの理論的研究が行われるようになってきた[1-5]。しかし、Runge-Kutta 法等の従来の数値積分法による 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、これまで適用できる系が限られていた。一方、原子核の波動関数を追跡する核波束ダイナミクスの分野では、より効率的かつ高精度な時間発展法として、実核波束発展法[6,7]が開発されている。この方法は、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う方法であり、核波束を記述する時間依存 Schrödinger 方程式に適用され、計算コストの大幅な削減に成功している。そこで本研究では、実核波束発展法を参考に、3 項間漸化式(three-term recurrence relation; 3TRR)法を開発し、これを RT-TDHF/TDDFT 計算に適用して電子ダイナミクス計算の効率化を目指した[8,9]。

### 2. 3 項間漸化式法

時間依存 Schrödinger 方程式や量子 Liouville 方程式は、時間  $t$  についての 1 階の微分方程式であり、次式のような形で表される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{A} \Psi(t) \quad (1)$$

ここで、 $\hbar$  はプランク定数である。時間発展する関数  $\Psi(t)$  と演算子  $\hat{A}$  は、時間依存 Schrödinger 方程式の場合は波動関数とハミルトニアン演算子、量子 Liouville 方程式の場合は密度行列と Liouville 演算子に相当する。演算子  $\hat{A}$  が時間非依存ならば(1)式の形式解は

$$\Psi(t) = \exp(-i\hat{A}t / \hbar) \Psi(0) \quad (2)$$

と表される。 $\Psi(0)$  は  $\Psi(t)$  の初期値である。時刻  $t \pm \Delta t$  の関数は、

$$\begin{aligned} \Psi(t \pm \Delta t) &= \exp(-i\hat{A}(t \pm \Delta t) / \hbar) \Psi(0) \\ &= \exp(\mp i\hat{A}\Delta t / \hbar) \Psi(t) \\ &= \left\{ \cos(\hat{A}\Delta t / \hbar) \mp i \sin(\hat{A}\Delta t / \hbar) \right\} \Psi(t) \end{aligned} \quad (3)$$

と表される。ここで、最後の等号では Euler の公式を用いた。(3)式から

$$\begin{aligned}\Psi(t+\Delta t) &= 2 \cos(\hat{A}\Delta t / \hbar)\Psi(t) - \Psi(t-\Delta t) \\ &= -2i \sin(\hat{A}\Delta t / \hbar)\Psi(t) + \Psi(t-\Delta t)\end{aligned}\quad (4)$$

が得られる。この式は、 $\Psi(t+\Delta t)$  と  $\Psi(t)$ 、 $\Psi(t-\Delta t)$  の間の 3 項間漸化式になっており、 $\Psi(t)$  の時間発展を記述できるが、演算子は三角関数を含む複雑な形となる。

この 3 項間漸化式中の演算子を簡単な形にするため、演算子の変換を導入する。変換された新しい演算子  $f(\hat{A})$  に対する時間微分方程式と、そこから導かれる 3 項間漸化式を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \Phi(t') = f(\hat{A})\Phi(t') \quad (5)$$

$$\Phi(t'+\Delta t') = -2i \sin(f(\hat{A})\Delta t' / \hbar)\Phi(t') + \Phi(t'-\Delta t') \quad (6a)$$

$$= -2i \sin(f(\hat{A})\Delta t' / \hbar)\Phi(t') + \Phi(t'-\Delta t') \quad (6b)$$

と表す。ここで、 $t'$  と  $\Phi(t')$  は演算子の変換に伴って変換された時間と関数である。この 3 項間漸化式中の演算子が簡単になるように、(6a) 式に対しては(7a)、(6b)式に対しては(7b)式のような変換を考える。

$$f(\hat{A}) = -\frac{\hbar}{\Delta t'} \cos^{-1}(a_s \hat{A} + b_s) \quad (7a)$$

$$f(\hat{A}) = \frac{\hbar}{\Delta t'} \sin^{-1}(a_s \hat{A} + b_s) \quad (7b)$$

ここで、 $a_s$  と  $b_s$  はスケーリング係数であり、 $-1 \leq \langle a_s \hat{A} + b_s \rangle \leq 1$  を満たすように決める。エネルギーの次元を持つ演算子  $\hat{A}$  の固有値  $A_n$  ( $n=1,2,\dots$ ) も、同様の式で変換される。また、 $\Psi(t)$  と  $\Phi(t')$  の時間以外の変数(例えば空間  $\mathbf{r}$ ) に依存する部分は、演算子の変換による影響を受けない。先行研究の実核波束発展法[6,7]では、(7a)式の変換を用いるが、本研究では(7b)式の変換を採用する。(6b)式に(7b)式を代入すると、最終的に

$$\Phi(t'+\Delta t') = -2i(a_s \hat{A} + b_s)\Phi(t') + \Phi(t'-\Delta t') \quad (8)$$

というシンプルな 3 項間漸化式が得られる。3 項間漸化式法では、(8)式を用いて  $\Phi(t')$  と  $\Phi(t'-\Delta t')$  から  $\Phi(t'+\Delta t')$  を計算する、つまり変換された時間  $t'$  軸上での時間発展を記述する。得られた時間発展のデータに対して Fourier 変換等の周波数解析を行うことにより、変換された固有値  $f(A_n)$  ( $n=1,2,\dots$ ) が得られる。変換されたエネルギーと時間についてそれぞれ逆変換を行うことで、元のエネルギーと時間についての情報が得られる。

### 3. 3 項間漸化式法の RT-TDHF 計算への適用

#### 3.1 理論

電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF 計算では、電子状態についての TDHF 方程式を実時間発展させて解く。TDHF 方程式は、時間依存 Schrödinger 方程式に対して平均場近似等を用いることにより得られ、次式で表される。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{F}(t) \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (9)$$

ここで、 $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  は分子軌道(1 電子の波動関数)、 $\hat{F}(t)$  は Fock 演算子であり  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  に依存している。分子軌道  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  は既知の基底関数  $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$  を用いて

$$\psi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mu} C_{\mu i}(t) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

と展開される。ここで、 $\mathbf{C}(t)$  は係数行列である。全電子密度は

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}(t) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}), \quad D_{\mu\nu}(t) = \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i}(t) C_{\nu i}^*(t) \quad (11)$$

と表される。ここで、 $\mathbf{D}(t)$  は 1 電子密度行列である。(9)式の TDHF 方程式を量子 Liouville 方程式に相当する形に書き換えると、下記の密度行列の運動方程式が得られる。

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D}(t) = [\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] = \hat{L} \mathbf{D}(t) \quad (12)$$

ここで、 $\mathbf{F}(t)$  は Fock 行列であり、 $[\mathbf{F}(t), \mathbf{D}(t)] = \hat{L} \mathbf{D}(t)$  となる様に演算子  $\hat{L}$  を定義した。(12)式の密度行列  $\mathbf{D}(t)$  の時間発展は電子ダイナミクスを反映している。演算子  $\hat{L}$  の時間依存性が無視できると仮定すると、3 項間漸化式法を適用することができる。演算子の変換は(13)式で定義され、時間発展を記述する 3 項間漸化式は(14)式となる。

$$f(\hat{L}) = \frac{\hbar}{\Delta t'} \sin^{-1}(a_s \hat{L} + b_s) \quad (13)$$

$$\mathbf{D}(t' + \Delta t') = -2i(a_s \hat{L} + b_s) \mathbf{D}(t') + \mathbf{D}(t' - \Delta t') \quad (14)$$

変換された時間軸上での密度行列  $\mathbf{D}(t')$  と双極子積分  $\langle \phi_i | \hat{\mathbf{r}} | \phi_j \rangle$  から分極ベクトル

$$\mathbf{P}(t') = -\sum_{ij} \langle \phi_i | \hat{\mathbf{r}} | \phi_j \rangle D_{ji}(t') \quad (15)$$

を計算し、これを周波数解析することにより変換されたエネルギー固有値が得られる。さらに逆変換することにより元のエネルギー固有値が得られる。電子ダイナミクスは電子の励起状態を含むため、得られたエネルギー固有値は励起エネルギーに対応する。

### 3.2 数値検証

(15)式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う RT-TDHF/TDDFT 計算プログラムを、量子化学計算パッケージ GAMESS[10]をベースに実装した。実装したプログラムを用いてホルムアルデヒド分子  $\text{CH}_2\text{O}$  の RT-TDHF 計算を行い、3 項間漸化式法(以降 3TRR と表記)を検証した。すべての計算で MCP-dzp 基底関数系を用いた。時間発展の計算は、従来の研究でよく用いられてきた 4 次の Runge-Kutta 法(以降 RK4 と表記)または本研究で開発した 3TRR を用いて行い、 $t = 0-80$  フェムト秒(fs)について、時間刻み  $\Delta t = 0.05$  a.u. (約 1.2 アト秒)で行った。3TRR で計算する際の初期値は RK4 を用いて近似的に評価し、スケーリング係数は  $a_s = 0.05$ ,  $b_s = 0$  とした。図 1 に分極ベクトル  $\mathbf{P}(t)$  の x 成分の時間発展を示す。また、図 2 に分極ベクトルの Fourier 変換の虚部  $\text{Im}[\mathbf{P}(\omega)]$  として得られた吸収スペクトルを示す。吸収スペクトル中のピークが励起エネルギーに対応する。3TRR と RK4 による結果はほぼ完全に一致した。つまり、3TRR によって正しく時間発展を計算できていることがわかった。次に、

いくつかの小分子の計算時間を表 1 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 に削減された。このように、3 項間漸化式法を用いることにより、電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF 計算を大幅に高速化することに成功した。

#### 4. 結論

我々は、演算子変換により効率的な時間発展を可能にする 3 項間漸化式法を開発した。電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF 計算に 3 項間漸化式法を適用して数値検証を行い、RT-TDHF 計算を大幅に高速化できることを示した。3 項間漸化式法は、(1)式の形を持つ他の微分方程式についても適用できるため、幅広い応用が期待される。

#### 謝辞

本研究は、上智大学理工学部の南部教授との共同研究として行ったものです。また、本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費(24・5074)の助成を受けて実施されました。

#### 参考文献

- [1] K. Yabana and G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996).
- [2] K. Yabana, T. Nakatsukasa, J.-I. Iwata, and G. F. Bertsch, *Phys. Status Solidi B* **243**, 1121 (2006).
- [3] C. Y. Yam, S. Yokojima, and G. H. Chen, *J. Chem. Phys.* **119**, 8794 (2003).
- [4] F. Wang, C. Y. Yam, G. H. Chen, and K. Fan, *J. Phys. Chem.* **126**, 134104 (2007).
- [5] T. Akama and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **132**, 054144 (2010).
- [6] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998).
- [7] G. G. Balint-Kurti, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 1 (2010).
- [8] T. Akama, K. Sato, and S. Nanbu, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 184 (2014).
- [9] T. Akama, O. Kobayashi, and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.*, *submitted*.
- [10] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).

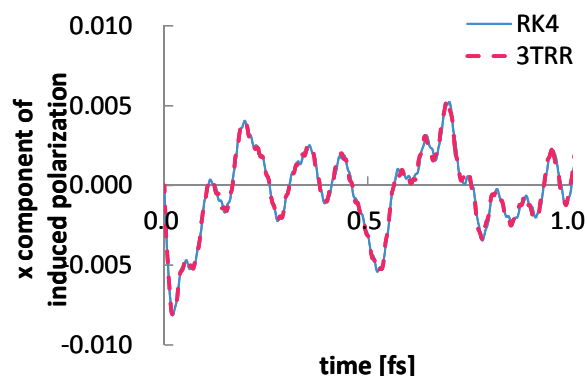


Figure 1. Time-evolution of induced polarization vector of formaldehyde obtained by RT-TDHF calculations with the 3TRR and RK4 methods (from ref. [8]).

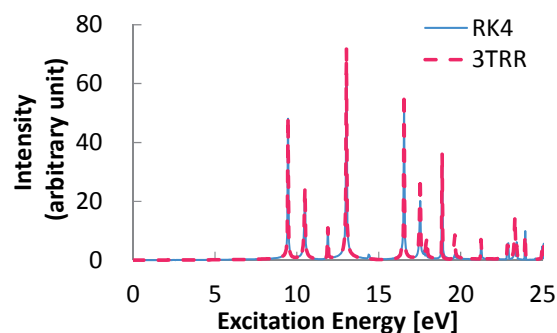


Figure 2. Absorption spectra of formaldehyde obtained by RT-TDHF calculations with the 3TRR and RK4 methods (from ref. [8]).

Table 1. CPU time of RT-TDHF calculations with the 3TRR and RK4 methods (from ref. [8]).

System	CPU time [sec]		Ratio
	RK4	3TRR	
H <sub>2</sub>	12.6	4.2	0.33
H <sub>2</sub> O	63.2	16.9	0.270
CH <sub>2</sub> O	335.0	85.6	0.2555
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	24041.7	6087.2	0.2532

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