

全電子数保存条件と非整数占有数を用いた分割統治型時間依存結合摂動法の開発

(早大先進理工¹・東邦大薬²・早大理工総研³) ○西村 龍星¹・吉川 武司²・坂田 健²・中井 浩巳^{1,3}

Total Electron Number Conservation and Fractional Occupation Number Based Divide-and-Conquer Time Dependent Coupled-Perturbed Method (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*, ³*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*) ○Ryusei Nishimura,¹ Takeshi Yoshikawa,² Ken Sakata,² Hiromi Nakai^{1,3}

Divide-and-conquer (DC) method, one of the linear scaling methods, reduces computational cost by partitioning the entire system into several subsystems. In the standard manner, the DC-based property and electron correlation calculations does not take the fractional occupation number (FON) and the condition of total-electron-number conservation (TEC) into account. The FON treatment or the TEC condition on electron correlation method were reported to improve the accuracy.¹⁻³ This study examined the FON treatment and the TEC condition in the DC-based time dependent coupled-perturbed method for evaluating polarizability. Numerical results clarified the accuracy improvement of static polarizability for the delocalized system. **Keywords :** Linear-Scaling Method; Time Dependent Coupled-Perturbed Method; Hartree-Fock Method; Density Functional Theory; Non-Local excited state

分割統治(DC)法は系の分割により計算コストを低減する。DC型の物性値計算・電子相関法では単純化のため、DC型自己無撞着場計算とは異なり非整数占有数(FON)の取り扱い^{1,2}と全電子数保存(TEC)条件の考慮を通常行わない。一方、電子相関法へFONの取り扱いやTEC条件を適用する研究³⁻⁵では、一定の精度向上が報告されている。本研究では、分極率計算手法のDC型時間依存結合摂動(TDCPHF)法へFONの取り扱いとTEC条件の導入を検討した。図1には非局在系である結合交替のないポリエン(H-(CH=CH)₂₀-H)の静的分極率の誤差率とバッファサイズの関係を示した。バッファサイズが大きくなることはより広い環境の効果を取り込むことを意味する。FON-DC-TDCPHF法(図中橙・緑線)を用いることでバッファサイズ5 units以降では従来手法(図中青線)と比べ誤差率が減少した。発表では動的分極率より求めた励起エネルギーも報告する。

図1には非局在系である結合交替のないポリエン(H-(CH=CH)₂₀-H)の静的分極率の誤差率とバッファサイズ(単位)の関係を示した。バッファサイズが大きくなることはより広い環境の効果を取り込むことを意味する。FON-DC-TDCPHF法(図中橙・緑線)を用いることでバッファサイズ5 units以降では従来手法(図中青線)と比べ誤差率が減少した。発表では動的分極率より求めた励起エネルギーも報告する。

[1] H. Brandi, M. D. Matos, and R. Ferreira, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 110, 659. [2] Y. Nishimoto, *J. Chem. Phys.* **2017**, 146, 084101. [3] T. Yoshikawa and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, 712, 184. [4] M. Kobayashi and T. Taketsugu, *Theor. Chem. Acc.* **2015**, 134, 106. [5] T. Yoshikawa, T. Takanashi, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, 134, 106.

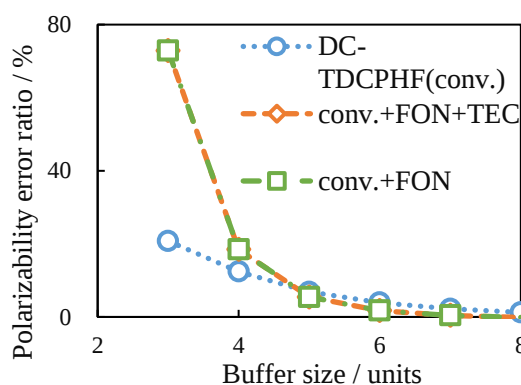


Fig. 1 Buffer-size dependence of polarizability error ratio (%) from TDCPHF result on polyene.