

## 3 項間漸化式に基づく効率的な時間発展法の開発

○赤間 知子<sup>1</sup>, 小林 理<sup>2</sup>, 南部 伸孝<sup>2</sup>, 武次 徹也<sup>1</sup><sup>1</sup>北大院理, <sup>2</sup>上智大理工

t.akama@mail.sci.hokudai.ac.jp

時間依存(TD) Schrödinger 方程式やその近似式である TDHF/TD Kohn-Sham 方程式は、実時間発展(RT)させることにより、電子ダイナミクスを追跡することができる。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、これまで適用が限られていた。一方、核波束ダイナミクスの分野では、Chebyshev 多項式の 3 項間漸化式に基づいて時間発展を行う実核波束発展法 [1,2] が開発され、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(3TRR)法を開発した [3,4]。3TRR 法では逆正弦関数を用いた演算子変換を導入することにより、時間発展を記述する 3 項間漸化式が得られ、効率的な計算が可能になる。演算子変換に伴って、エネルギーとともに時間も変換されるため、時間の変換式の導出も行った。電子ダイナミクスを記述する RT-TDHF/TDDFT 計算に 3TRR 法を適用し、計算の効率化を目指した。

TD Schrödinger 方程式等の時間依存方程式  $i\hbar \partial / \partial t \Psi(t) = \hat{A}\Psi(t)$  に対して、 $\Psi(t \pm \Delta t)$  は時間発展演算子  $\exp(\mp i\hat{A}\Delta t / \hbar)$  を用いて記述される。これに Euler の公式を適用し整理すると、

$$\Psi(t + \Delta t) = -2i \sin(\hat{A}\Delta t / \hbar) \Psi(t) + \Psi(t - \Delta t) \quad (1)$$

が得られる。(1)式は時間発展を記述する 3 項間漸化式になっているが、演算子  $\hat{A}$  が正弦関数の中にあるため、計算は容易ではない。よりシンプルな 3 項間漸化式を得るため、3TRR 法では逆正弦関数を用いた演算子の変換

$$f(\hat{A}) = \frac{\hbar}{\Delta t'} \sin^{-1}(a_s \hat{A} + b_s) \quad (2)$$

を導入する。 $t'$  は演算子の変換に伴い変換された時間である。 $a_s$  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、(2)式と同様の式で変換される。変換された演算子  $f(\hat{A})$  に対する時間依存方程式  $i\hbar \partial / \partial t' \Phi(t') = f(\hat{A})\Phi(t')$  を考え、同様に式変形を行うと、シンプルな 3 項間漸化式

$$\Phi(t' + \Delta t') = -2i(a_s \hat{A} + b_s)\Phi(t') + \Phi(t' - \Delta t') \quad (3)$$

が得られる。3TRR 法では、(3)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。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の情報が得られる。時間の逆変換は

$$t = \frac{f(A_k)}{A_k} t' + t_0 = \frac{a_s f(A_k)}{\sin(\Delta t' f(A_k) / \hbar) - b_s} t' + t_0 \quad (4)$$

と表される。ここで  $b_s = 0$  の場合は、 $t \cong a_s \hbar t' / \Delta t' + t_0$  と近似できる。また、 $\Psi(t)$  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ので、 $\Phi(t')$  から得ることができる。(3)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 をベースに実装した。

実装したプログラムを用いて数値検証を行った。3TRR 法により計算された時間発展や吸収スペクトルは 4 次の Runge-Kutta 法による結果とほぼ一致した。また、1 ステップ当たりの計算時間が約 4 分の 1 に削減され、計算を大幅に高速化することに成功した。

[1] S. K. Gray and G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **108**, 950 (1998). [2] G. G. Balint-Kurti, *Theor. Chem. Acc.* **127**, 1 (2010). [3] T. Akama, K. Sato, and S. Nanbu, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 184 (2014). [4] T. Akama, O. Kobayashi, and S. Nanbu, *J. Chem. Phys.* **142**, 204104 (2015).