

分割統治(DC)電子状態計算プログラムの GAMESS への実装

○赤間 知子、小林 正人、佐倉 大輔、藤井 厚彦、中井 浩巳

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

従来の電子状態計算のコストは系の大きさに対して急激に増加するため、生体分子やナノ材料などの大規模系の計算は困難であった。大規模系の計算を可能にするため、様々な電子状態計算の高速化手法が提案されている。従来のHartree-Fock (HF)及び密度汎関数理論(DFT)計算のボトルネックのひとつであるFock行列の対角化は、基底関数の数 N に対して $O(N^3)$ の計算コストを要する。これを $O(N)$ まで落とす方法のひとつにYangの分割統治(DC)法がある[1,2]。

DC法では全系の密度行列 \mathbf{D} を部分系 α の密度行列 \mathbf{D}^α の和として表すことにより、計算コストを $O(N)$ まで落としている。

$$D_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha}, \quad D_{\mu\nu}^{\alpha} = 2p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\epsilon_F - \epsilon_i^{\alpha}) C_{\mu}^{\alpha} C_{\nu}^{\alpha} \quad (1)$$

$$n_e = \sum_{\alpha} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\alpha} S_{\nu\mu}^{\alpha}, \quad (2)$$

ここで \mathbf{p}^{α} は分割行列、 ϵ_F はFermi準位、 $f_{\beta}(x)$ はFermi関数、 \mathbf{S}^{α} は部分系 α の重なり行列である。部分系の軌道エネルギー ϵ_i^{α} 及び軌道係数 $\{C_{\mu}^{\alpha}\}$ は、 α の領域にその周囲の領域をbufferとして加えたlocalization領域のFock行列を対角化することにより決定される。計算の際には、電子数 n_e を保存するため(2)式の制約条件を課す。

これまでDC法は、pure汎関数を用いたDFTや半経験的分子軌道計算などのHF交換項を含まない計算に対して適用されてきた。そこで、当研究室ではDC法をHF法及びhybrid DFTに適用し、計算時間やエネルギー、状態密度などの再現性について精査を行った[3]。また、空間分割に基づく $O(N)$ 法による計算は難しいとされている π 共役系に対してもDC-HF計算を適用し、効率的な計算が可能なることを明らかにした[4]。さらに、DC-HF法及びDC-hybrid DFTに基づく解析的エネルギー微分法の開発も行っており、構造最適化計算も可能となっている[5]。また、より高精度なpost-HF電子相関計算にもDC法を拡張したDC-MP2法[6,7]やDC-CCSD法[8]なども開発している。これらの方法では、DC-HF計算で得られる部分系の軌道と当研究室で開発されたエネルギー密度解析[9]を用いて部分系ごとの相関エネルギーを求め、その和をとることにより全系の相関エネルギーを見積る。従来の電子相関計算では $O(N^5)$ 以上の計算コストを要するが、DC-MP2法及びDC-CCSD法では計算コストをほぼ $O(N)$ にすることに成功した。これにより、これまで従来の方法では計算が難しかった大規模系の電子相関計算が可能になった。

当研究室ではこれらの計算ルーチンは、量子化学計算パッケージ GAMESS をベースとして開発してきた。講演では理論的發展とあわせてDC計算プログラム(図1)について報告する。

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [2] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).
- [3] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007).
- [4] T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Mol. Phys.* **105**, 2799 (2007).
- [5] H. Nakai, D. Sakura, T. Akama, and M. Kobayashi, *in preparation*.
- [6] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).
- [7] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).
- [8] M. Kobayashi and H. Nakai, *in preparation*.
- [9] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

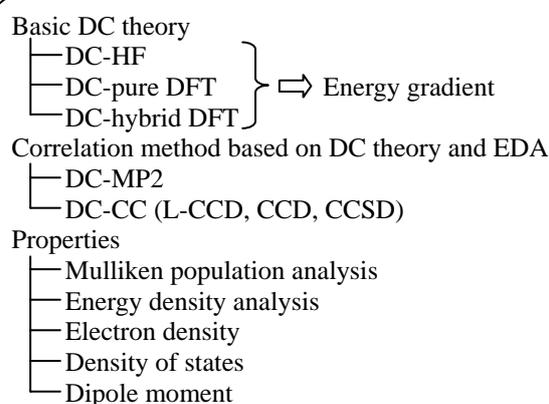


Figure 1. Capabilities of our DC program.