

非制限軌道を用いた分割統治(DC)開殻系計算

○吉川武司¹、小林正人^{1,2}、中井浩巳^{1,3}

¹ 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)

² 分子科学研究所理論・計算分子科学研究領域 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38)

³ 早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

近年、大規模系の電子状態計算を可能とするために様々な高速化手法が提案されている。当研究室では、高速化手法の1つである分割統治(DC)法に基づいた大規模系計算を可能とする手法を開発してきた。[1-3]新規磁性・スピン材料開発のほか、金属含有酵素やヘムタンパクなどの生体分子の働きの本質的理解のためには、大規模開殻系の計算手法の確立が必要であるが、これまでDC法は閉殻系のみにも適用されてきた。本研究では、非制限軌道に基づく開殻系計算理論をDC法に適用した手法を構築し、その計算プログラムを開発した。

【理論】

DC法では、まず全系を重ならない部分系 α に分割する。部分系に周囲の領域をバッファとして加えた局在化領域を作り、この局在化領域に対するSCF方程式を解くことによって、部分系の軌道を構築する。非制限 Hartree-Fock (UHF)法では、SCF方程式として局在化領域に対するPople-Nesbet方程式を用いる。

$$\mathbf{F}^{\alpha\sigma} \mathbf{C}_i^{\alpha\sigma} = \varepsilon_i^{\alpha\sigma} \mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{C}_i^{\alpha\sigma} \quad (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow)$$

密度行列 \mathbf{D} は各スピンに対して下式を用いて構築する。

$$D_{\mu\nu}^{\text{DC}\sigma} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha\sigma} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\varepsilon_{\beta}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\alpha\sigma}) C_{\mu i}^{\alpha\sigma} C_{\nu i}^{\alpha\sigma*} \quad (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow)$$

ここで $p_{\mu\nu}^{\alpha}$ は分割行列、 $\varepsilon_{\beta}^{\sigma}$ は各スピンに対する Fermi 準位、 $f_{\beta}(x)$ は Fermi 関数である。この密度行列を用いて全系の Fock 行列を計算する。この Fock 行列と密度行列を自己無撞着に解き、収束した密度行列からエネルギーや電子密度、スピン密度などの物性値を求める。この DC-UHF 法では、全系で統一的に決められる Fermi 準位により各スピンの電子数が調整されるので、部分系の電荷やスピン多重度を恣意的に決めることなく大規模開殻系計算を実行することができる。

DC-UHF 法のほか、密度汎関数理論(DFT)計算に適用した DC-UDFT や高精度な電子相関理論に適用した DC-UMP2 法も開発した。これらのプログラムは量子化学計算パッケージ GAMESS に実装した。

【結果】

新たに開発した DC-UMP2 法を用いて、ポリアセチレンカチオン $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}^{+}$ の計算を行った。基底関数は 6-31G とした。部分系は炭素 2 個からなるユニットとし、バッファサイズは左右 3 ユニットとした。Fig. 1 に分子サイズ ($n = 5-19$) を変化させたときの計算時間を示す。Fig. 1 に示した結果から、それぞれの計算法における計算時間のオーダーを求めると、DC-UMP2 法では従来法に比べオーダーが、 $O(n^{7.63})$ から $O(n^{1.42})$ へと劇的に減少した。また、そのときのエネルギー誤差は 0.7 mhartree 以下であり、高精度に従来法を再現することができた。

[1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).

[2] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **Jpn** **8**, 1 (2009)

[3] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 247 (2010).

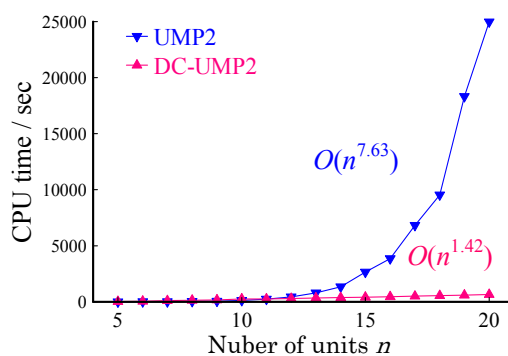


Fig. 1 CPU times for DC- and conventional UMP2 calculations of polyacetylene cations $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}^{+}$.