

分散力を考慮した高速な DFT 計算法の開発 : DC-LRD

○五十幡康弘¹、佐藤健¹、中井浩巳^{1,2}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】現在、量子化学計算は分子間相互作用を解析する手段として広く使用されている。分子間相互作用は化学結合に比べて非常に弱いため、MP2法やCCSD(T)法といった高精度な*ab initio*計算が行われることが多いが、DFTの分野でも、これまで計算が困難であった分散力を扱う手法が提案されている。その一つである局所応答分散力(LRD)法^[1]は、DFT計算によって得られた電子密度から分散力エネルギーを求める手法であり、非経験的ながら必要なコストが非常に小さいという利点をもつ。

しかし、通常のDFT計算の計算時間はKohn-Sham DFTの理論上、基底関数の数 M に対して $O(N^{3.4})$ のスケーリングとなるため、そのままでは大規模系の計算には適さない。計算時間のスケーリングを減らす手法の一つに分割統治(DC)法^[2-4]がある。この方法は全系を部分系に分割し、それぞれの部分系ごとに分子軌道を求め、全系の密度行列を構築する。そこで、本研究ではLRD法とDC法を融合したDC-LRD法を開発し、大規模系における分散力を考慮した計算の高速化を目指した。

【理論】LRD法による分散力エネルギーは、原子対 ab による寄与の和として与えられる。ここで C_n は分散力係数、 f_{damp} はダンピング関数である。

$$E_{\text{disp}} = \sum_{a>b} \sum_{n \geq 6} C_n^{ab} R_{ab}^{-n} f_{\text{damp}}(R_{ab}) \quad (1)$$

分散力係数は原子ごとの周波数依存分極率 α から得られる。式(2)において、 w は空間分割関数、 ρ は電子密度、 R は体球調和関数である。

$$\alpha_{mm'}^{a(l)}(iu) = \int d\mathbf{r} w_a^2(\mathbf{r}) \frac{\rho(\mathbf{r})}{\omega_0^2(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) + u^2} \times \nabla R_m^{(l)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \cdot \nabla R_{m'}^{(l)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \quad (2)$$

DC-LRD法では、DC法によって得られた密度行列から電子密度を計算し、式(2)の電子密度として用いる。ここで p^s は分割行列、 f_β はFermi分布関数、 ε_F はFermi準位である。

$$D_{\mu\nu}^{\text{DC}} = 2 \sum_s^{\text{subsystem}} p_{\mu\nu}^s \sum_i f_\beta(\varepsilon_F - \varepsilon_i^s) C_{\mu i}^s C_{\nu i}^s \quad (3)$$

【結果と考察】数値検証として、直鎖アルカン C_nH_{2n+2} 分子の二量体を計算した。用いた汎関数はLC-BOP、基底関数は6-31G(d,p)である。部分系は C_2H_4 を一単位とし、 7.0\AA 以内に含まれる他の部分系をbuffer領域とした。Table 1に示した $n = 40$ における相互作用エネルギーの値から、LRD法によって高精度な相互作用エネルギーが得られ、DC法の適用による相互作用エネルギーの変化は無視できる程度となった。また、炭素数 n に対する計算時間のスケーリングは、DC法の適応により2.97乗から2.38乗に減少した。以上の結果から、DC-LRD法によって大規模な分子間相互作用計算を高精度に行うことが可能であるとわかった。

Table 1. Interaction energies of $C_{40}H_{82}$ dimer (kcal/mol). Note that m th order interaction is considered in LRD(m) calculation.

	Conventional	DC	(diff.)
LC-BOP	0.346	0.344	(-0.002)
+ LRD(6)	-24.120	-24.121	(-0.001)
+ LRD(6+8)	-33.451	-33.451	(-0.000)
+ LRD(6+8+10)	-37.138	-37.138	(0.001)
MP2/Basis limit (extrapolated) ^[5]	-36.050		

[1] T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009).

[2] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).

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

[4] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007).

[5] S. Tsuzuki *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 114304 (2006).