

分割統治(DC)量子化学計算プログラムの進捗: 非線形光学応答計算を中心に

○小林 正人^{1,2}、當眞 嗣貴¹、中井 浩巳^{1,3,4}

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)

⁴JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

我々は、大規模系の高精度量子化学計算を可能とする手法として、分割統治(DC)法の開発を進め[1]、本学会を通じて報告してきた。2009年よりDC法の計算コードは無料の量子化学計算パッケージ GAMESS に組み込まれ、誰もが簡単に利用することができるようになった[2]。その後も様々な方向へ発展を進め、今年4月に公開された最新リビジョンでは大幅なアップデートが行われている。図1にGAMESSに組み込まれているDCプログラムの現状を示す。太字で示されたDC SCF勾配法[3]、非制限軌道による開殻系計算[4]、動的超分極率計算[5]は直近のリビジョンで追加となった主な機能である。また、斜体で示されたものは現在公開に向けて開発中の機能である。本講演では、特に静的及び動的超分極率の算定を中心として、現在のDC法・DCプログラムを概観する。

静的超分極率は、有限場法によってエネルギーの静電場に対する数値微分を求めることで算定することができる。図2にDCおよび従来のSCS-MP2計算で得られた置換ポリエン X-(CH=CH)_n-Hの分子軸方向の(a)第一超分極率 β_{xxx} 、(b)第二超分極率 γ_{xxxx} を示す[7]。 β は置換基依存性が大きく、分子の大きさに対してすぐに飽和するのに対し、 γ は置換基に依存せず、分子の大きさに対しほぼ線形に増加する。DC法でも精度よく再現されており、従来法からの誤差は β 、 γ に対しそれぞれ2.3%、3.5%であった。

動的超分極率は、線形分極率計算のために開発したDC-TDCPHF法[5]で得られる部分系の応答行列を利用して求める方法を開発した。本手法については講演で詳細を述べる。

[1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97–127.

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

[3] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).

[4] M. Kobayashi, T. Yoshikawa, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 172 (2010).

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

[6] M. Katouda, M. Kobayashi, H. Nakai, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.*, in press.

[7] T. Touma, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Theor. Chem. Acc.*, in press.

One-body DC SCF theories (energy, **gradient**)

- Semi-empirical, HF, DFT (arbitrary functional)
- Closed-shell, **unrestricted open-shell**
- DIIS and VFON convergence

DC-based correlation methods

- DC-(SCS-)MP2 (energy, **gradient**, *open-shell*)
- DC-CC energy (CCSD, CCSD(T), R-CCSD(T))
- *Two-level hierarchical parallelization*^[6]

Properties

- From one-electron density matrix (SCF, **MP2**)
- **Dynamic polarizability**, *hyperpolarizability*

Figure 1. Capabilities of DC program in GAMESS.

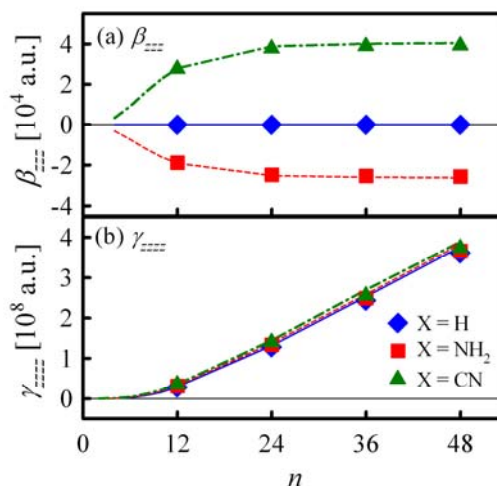


Figure 2. Hyperpolarizabilities of polyene derivatives, X-(CH=CH)_n-H, obtained by DC (symbol) and conventional (line) SCS-MP2 methods with 6-31G** basis set.