

DC-SAC 法～大規模励起状態理論の構築に向けて～

○吉川武司¹、小林正人^{1,2}、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)⁴ JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

【緒言】電子状態計算の高速化手法の1つに、Yang ら^[1]により提案された分割統治(DC)法がある。当研究室でもこれまで基底状態を中心に様々な検討を行ってきたが^[2]、CIS 法や時間依存 DFT など励起状態計算への拡張についても報告してきた^[3]。現在は励起状態計算のさらなる高精度化を目指し、DC 法を SAC/SAC-CI 法^[4]へと拡張することを検討している。今回はその基盤となる SAC 理論に対して DC 法を拡張し、プログラム開発を行った。

【理論】DC 法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことでコストを削減する方法である。部分系の周りのバッファ領域を含めた局在化領域で部分系 α の軌道を構築することで、環境の効果を取り込むことができる。DC-SAC 計算では、DC-CCSD 法と同様に、この部分系の軌道を用いて電子相関計算を行う。部分系の軌道はバッファ領域にまで広がっているため、当研究室で開発されたエネルギー密度解析(EDA)を用いて中央部分だけの相関エネルギーを求めることでダブルカウントを防いでいる。

$$\Delta E_{\text{DC-SAC}} = \sum_{\alpha} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} \sum_{\mu \in S(\alpha)} C_{\mu i}^{\alpha*} \langle \mu j^{\alpha} | a^{\alpha} b^{\alpha} \rangle \left(c_{ij,ab}^{\alpha} + \sqrt{3} d_{ij,ab}^{\alpha} + 2c_{i,a}^{\alpha} c_{j,b}^{\alpha} - c_{i,b}^{\alpha} c_{j,a}^{\alpha} \right)$$

また、SAC 法では、配置のセレクションを行うことによって計算コストを削減している。Linked 項のセレクションは 2 電子励起演算子のみを行い、摂動的に求めた寄与が閾値 λ_g 未達の励起演算子は考慮しない。DC-SAC 法では部分系ごとにセレクションを行う。

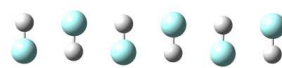
$$|E_S| \geq \lambda_g, \quad E_S = \frac{|H_{0S}|^2}{H_{SS} - H_{00}}, \quad H_{ab} = \langle \Phi_a | H | \Phi_b \rangle, \quad |\Phi_S\rangle = S_i^a S_j^b |\Phi_0\rangle, \quad \lambda_g = 1.0 \times 10^{-5} (\text{level1}) \\ 1.0 \times 10^{-6} (\text{level3})$$

【結果】新たに開発した DC-SAC 法を用いて、フッ化水素(FH) 6 量体の計算を行った。基底関数は 4-31G とした。DC 法による計算では、部分系は FH 1 分子からなるユニットとし、バッファは左右 1 ユニットとした。表 1 には、FH 6 量体における構造 A と B のエネルギー差($E_A - E_B$)を示す。通常法の場合は、セレクションを行うと基準となる SAC (Noselection)との誤差は大きいですが、DC 法の場合は、セレクションを行っても、その誤差は小さい。これは、局在化軌道を使ったセレクション^[5]と同様に、局所的に取り扱うことによって効率よく相関エネルギーを取り込むことが可能となるからである。

表 1 2つの構造のエネルギー差($E_A - E_B$) [kcal/mol]

計算手法	$E_A - E_B$	(diff.)
DC-SAC (level 1)	31.820	(+1.726)
DC-SAC (level 3)	29.476	(+1.233)
DC-SAC (Noselection)	31.327	(-0.618)
SAC (level 1)	46.242	(+16.148)
SAC (level 3)	34.909	(+3.089)
SAC (Noselection)	30.094	-

構造 A



構造 B

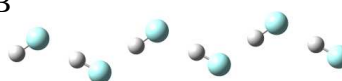


図 1 フッ化水素 6 量体の構造

[1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).[2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.

[3] 藤井厚彦, 小林正人, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2009 春季年会, 2P11, 東京, 2009 年 5 月.

[4] H. Nakatsuji and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **68**, 2053 (1978).[5] K. Toyota, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 1 (2002).