

## $\pi$ 共役系に対する divide-and-conquer (DC)計算

(早大先進理工) ○藤井厚彦, 赤間知子, 小林正人, 中井浩巳

### 【緒言】

量子化学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、近年注目が集まる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。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として Fock 行列の対角化が挙げられるが、この計算コストは基底関数の数  $N$  に対して  $O(N^3)$ である。これを  $O(N)$ まで落とす方法のひとつに Yang の divide-and-conquer (DC)法がある[1,2]。DC 法はこれまで、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。我々は一連の研究で、DC 法を HF、hybrid DFT、二次の Møller-Plesset 摂動(MP2)計算に対して適用してきた[3-5]。一般にポリエン鎖などの $\pi$ 共役系は、 $\pi$ 電子の分割が困難であるため、空間分割に基づく  $O(N)$ 法を用いて計算することは難しいとされている。本研究では、 $\pi$ 共役系の DC-HF 計算を行い DC-HF 法の適用範囲を検証した[6]。

### 【DC 法の理論】

DC 法では全系の密度行列  $\mathbf{D}$  を部分系  $\alpha$  の密度行列  $\mathbf{D}^\alpha$  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。

$$D_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha}, \quad D_{\mu\nu}^{\alpha} = 2p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i \eta(\varepsilon_F - \varepsilon_i) C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha} \quad (1)$$

ここで  $p^{\alpha}$  は partition matrix、 $\varepsilon_F$  は Fermi 準位、 $\eta(x)$  は階段関数である。部分系  $\alpha$  の密度行列は、 $\alpha$  の領域にその周囲の領域を buffer として含めた localization 領域の Fock 行列を作成して対角化を行うことにより決定する。計算に際しては、電子数  $n_e$  を保存させるため、 $\mathbf{D}^{\alpha}$  を(2)式で近似して(3)式の制約条件を課す。

$$D_{\mu\nu}^{\alpha} \cong 2p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\varepsilon_F - \varepsilon_i^{\alpha}) C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha} \quad (2)$$

$$n_e = \sum_{\alpha} \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu}^{\alpha} S_{\mu\nu}^{\alpha} \quad (3)$$

ここで  $f_{\beta}(x)$  は Fermi 関数、 $\mathbf{S}^{\alpha}$  は部分系  $\alpha$  の重なり行列である。全系のエネルギーは、上記のスキームにより得られる全系の密度行列を用いて、通常の HF 及び DFT 計算と同様の手続きにより求める。

### 【 $\pi$ 共役系への適用】

DC 法を独自に実装した GAMESS プログラムを用いて、 $\pi$ 共役系である結合交替のあるポリエン鎖(BA 鎖、Fig. 1 (a))と結合交替のないポリエン鎖(U 鎖、Fig. 1 (b))の計算を行った。部分系は全系を構成する各原子とし、buffer は原子を中心とする半径  $r_b$  の球状領域とした。Fig. 2 に、ポリエン鎖  $C_{120}H_{122}$  分子の(a) BA 鎖と(b) U 鎖に対して、 $r_b$  を変化させて DC-HF 計算を行ったときの全エネルギー( $E_{\text{total}}$ )及び運動( $E_T$ )、核電子引力( $E_{\text{NE}}$ )、電子間反発( $E_{\text{EE}}$ )、HF 交換( $E_{\text{X(HF)}}$ )の各エネルギー項の、従来の HF 計算からの誤差を示した。(a)の BA 鎖よりも(b)の U 鎖のほうが各エネルギー成分の誤差が大きい。これは BA 鎖よりも U 鎖の

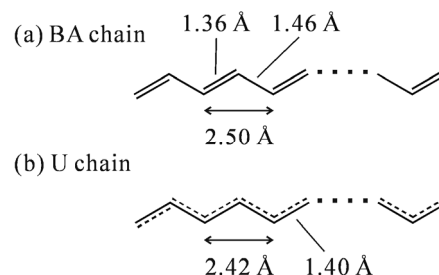


Fig. 1. Geometries of (a) BA chains and (b) U chains adopted in the calculations.

電子が非局在化しているためである。しかしどちらの場合にも  $r_b$  が大きくなると誤差は振動しながら減少する。この振動は **buffer** 領域に含まれている炭素数に依存しており、**localization** 領域の形が  $(C_{2n+1}H_7)CH(C_{2n+1}H_m)$  のときには極小値を、 $(C_{2n}H_7)CH(C_{2n}H_m)$  のときには極大値をとることがわかった。

Fig. 3 に、従来の HF 計算により得られた密度行列を用いて SCF をせずに計算した (a) BA 鎖と (b) U 鎖の DC 法による各エネルギー成分の誤差を示す。この計算により、DC 法の枠組みによる密度行列の単純な cut-off の効果を評価することができる。(a) BA 鎖と (b) U 鎖のどちらでも、全エネルギーの cut-off 誤差の大部分が HF 交換エネルギーの誤差に由来することがわかった。これは密度行列の cut-off により長距離の HF 交換相互作用が打ち切られていることが原因である。cut-off 誤差も BA 鎖よりも U 鎖のほうが大きい。絶縁体では、HF 交換項は距離に対して指数関数的に減少することが知られている。Fig. 3 の極小値を指数関数  $e^{-ar_b}$  で fitting すると、(a) BA 鎖では  $a_{BA} = 0.1556$  となり、(b) U 鎖では  $a_U = 0.1212$  となった。このことから BA 鎖よりも U 鎖のほうが buffer の大きさに対する誤差の収束が遅いことがわかる。これもまた、U 鎖のより非局在化した電子が原因であると考えられる。しかし、十分な大きさの  $r_b$  をとれば精度を損なわない計算が可能である。

また、Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると、Fig. 2 の HF 交換エネルギーの誤差は Fig. 3 よりも非常に大きいことがわかる。他のエネルギー成分は Fig. 3 では非常に小さい誤差しかないにもかかわらず、Fig. 2 では大きい誤差を持つ。これらの結果は、DC SCF の手続きを通して、DC 計算における各エネルギー成分の誤差が、HF 密度行列の cut-off 誤差によって増加するということを意味している。

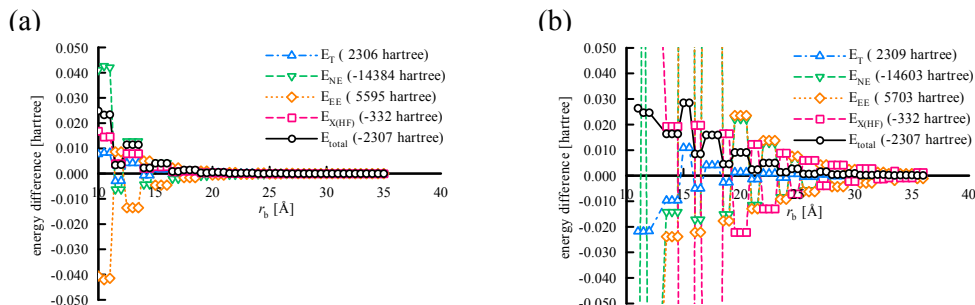


Fig. 2. Buffer-size dependence of energy differences ( $E_{DC} - E_{conv}$ ) of polyene chains  $C_{60}H_{62}$  between DC and conventional HF calculations. (a) The BA chain and (b) the U chain.

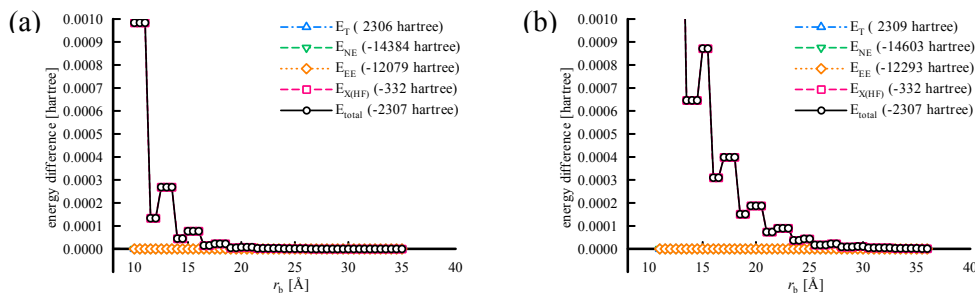


Fig. 3. Buffer-size dependence of energy errors of polyene chains  $C_{60}H_{62}$  obtained by using the conventional HF density matrices as an initial guess without SCF iterations. (a) The BA chain and (b) the U chain.

- [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] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).
- [5] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, *in press*.
- [6] T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, and H. Nakai, *submitted*.