

## 分割統治(DC)法を用いた大規模開殻系計算

(<sup>1</sup> 早大先進理工、<sup>2</sup> 分子研、<sup>3</sup> 早大理工研)吉川武司<sup>1</sup>、小林正人<sup>1,2</sup>、中井浩巳<sup>1,3</sup>

## 【緒言】

従来の電子状態計算では系が大きくなるにつれて計算コストが大幅に増加するため、大規模系の計算は困難であった。大規模電子状態計算を可能にするために、これまでに様々な分割型計算理論が開発されてきた。当研究室では、その手法の1つとして分割統治(DC)法<sup>[1-2]</sup>に関する研究を行ってきた。これまでに HF 法や DFT でのアセスメントの他、MP2 法などの電子相関理論への拡張も行い、その高い計算精度と高速化を実証してきた<sup>[3-5]</sup>が、開殻系への適用は未だ行われていない。DC 法はフラグメント分子軌道(FMO)法などの他の分割型大規模計算理論とは異なり、Fermi 準位を用いて全体の密度行列を構築するため、全体の電荷とスピン多重度を設定するだけでエネルギー、電子密度やスピン密度などを計算することができる。そのため、DC 法を用いれば、スピンの局在化している系だけでなく、スピンが非局在化している系に対しても適用可能であると期待される。本研究では、DC 法を UHF 計算に拡張し、いくつかの系に対して計算精度(エネルギー、電子密度やスピン密度など)の検証を行ったので報告する。

## 【理論】

DC 法では、まず全系を重なりのない部分系  $\alpha$  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、UHF 計算ではこの局在化領域に対する Pople-Nesbet 方程式(1)を解いて部分系の軌道を構築する。

$$\mathbf{F}^{\alpha\sigma}\mathbf{C}_i^{\alpha\sigma} = \varepsilon_i^{\alpha\sigma}\mathbf{S}^{\alpha}\mathbf{C}_i^{\alpha\sigma} \quad (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow) \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{F}^{\alpha\sigma}$  は局在化領域  $\alpha$  に対応する Fock 行列、 $\mathbf{S}^{\alpha}$  は局在化領域  $\alpha$  の基底からなる重なり行列、 $\mathbf{C}_i^{\alpha\sigma}$  は軌道係数である。各スピン  $\sigma$  に対して電子数保存の制約条件式

$$n_e^{\sigma} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\varepsilon_{\text{F}}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma}) C_{\mu i}^{\alpha\sigma} C_{\nu i}^{\alpha\sigma*} S_{\nu\mu} \quad (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow) \quad (2)$$

から Fermi 準位を決定し、(3)式のように密度行列を構築する。

$$D_{\mu\nu}^{\text{DC}\sigma} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha\sigma} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\varepsilon_{\text{F}}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma}) C_{\mu i}^{\alpha\sigma} C_{\nu i}^{\alpha\sigma*} \quad (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow) \quad (3)$$

ここで  $p_{\mu\nu}^{\alpha}$  は分割行列、 $\varepsilon_{\text{F}}^{\sigma}$  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 行列は以下の式で計算される

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{F}_{\mu\nu}^{\uparrow} &= \mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\alpha} \sum_{\lambda\rho} \left[ \{D_{\lambda\rho}^{\alpha\uparrow} + D_{\lambda\rho}^{\alpha\downarrow}\} (\mu\nu|\lambda\rho) - D_{\lambda\rho}^{\alpha\uparrow} (\mu\rho|\lambda\nu) \right] \\ \mathbf{F}_{\mu\nu}^{\downarrow} &= \mathbf{H}_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\alpha} \sum_{\lambda\rho} \left[ \{D_{\lambda\rho}^{\alpha\uparrow} + D_{\lambda\rho}^{\alpha\downarrow}\} (\mu\nu|\lambda\rho) - D_{\lambda\rho}^{\alpha\downarrow} (\mu\rho|\lambda\nu) \right] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

この Fock 行列と密度行列を SCF 的に解き、収束した密度行列からエネルギー、電子密度やスピン密度などの物性値を求める。

## 【結果と考察】

Fig. 1 のようなチオフェンのオリゴマーのラジカルカチオン(電荷: +1, スピン多重度: 2)を UHF/6-31G\*レベルでチオフェン 1 unit を部分系とし計算を行った。

Fig. 2 にチオフェン  $n$  量体( $n = 14, 16, 18$ )の DC-UHF エネルギー誤差のバッファサイズ依存性を示す。系の大きさによらずバッファサイズが大きくなるにつれて従来法との誤差が小さくなることがわかる。バッファのサイズが 4 unit であれば、どの場合も誤差は 0.1 mhartree 以下となった。

Table 1 に DC および従来の UHF 計算で求めたチオフェン 14 量体の部分系ごとの Mulliken 電子密度とスピン密度を示す。バッファは左右 4 unit とした。 $C_{2h}$  対称性を持つため 7 unit 分の結果を示した。電子密度の差とスピン密度の差はどちらも 0.0004 以下であり、どちらの値も従来法をよく再現できている。また部分系の電子密度とスピン密度は非整数の値となっており、DC 法を用いて電荷とスピンが非局在化した系の開殻系計算も可能であることがわかった。この系の DC-UHF エネルギーの UHF からの誤差も 0.063 mhartree と小さく、DC 法を用いて高精度な開殻系計算が可能であることもわかった。

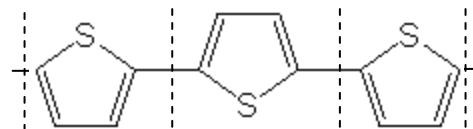


Fig. 1. Thiophene oligomer.

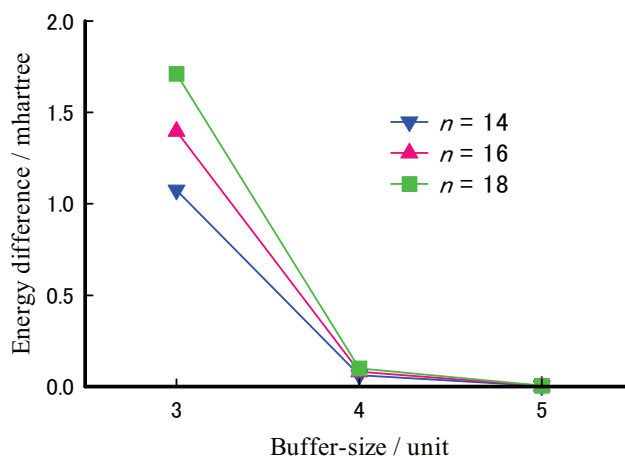


Fig. 2. Buffer-size dependences of DC-UHF energy errors

Table 1. Mulliken charge and spin populations at each subsystem.

Subsystem $\alpha$	Charge population			Spin population		
	DC-UHF	UHF	(diff.)	DC-UHF	UHF	(diff.)
1	+0.012377	+0.012643	(-0.000266)	+0.040231	+0.040214	(+0.000017)
2	+0.008396	+0.008442	(-0.000046)	+0.011348	+0.011348	(+0.000000)
3	+0.009144	+0.009136	(+0.000008)	+0.000991	+0.001032	(-0.000041)
4	+0.019452	+0.019535	(-0.000083)	+0.002174	+0.002476	(-0.000302)
5	+0.044251	+0.043888	(+0.000363)	+0.012829	+0.012569	(+0.000260)
6	+0.114448	+0.114481	(-0.000033)	+0.077113	+0.077118	(-0.000005)
7	+0.291940	+0.291877	(+0.000063)	+0.355318	+0.355251	(+0.000067)

[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] T. Akama, A. Fujii, M. Kobayashi, and H. Nakai, *Mol. Phys.* **105**, 2799 (2007).

[5] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007).