

2P112

分割統治(DC)-CPHF法の開発とエネルギー勾配計算への応用
(早大先進理工¹, 分子研², 早大理工研³) ○国定友隆¹, 小林正人^{1,2}, 中井浩巳^{1,3}

【緒言】

分割統治(DC)法は SCF 計算の linear-scaling 法の一つである。当研究室では DC 法を Hartree-Fock (HF)計算に適用し、post-HF 計算法へ拡張する手法を提案してきた。さらに、これらのエネルギー計算法を量子化学計算パッケージ GAMESS の公開版[1]に実装してきたが、MD 計算や構造最適化計算に必要である解析的エネルギー勾配の検討は行ってこなかった。

これまでに既に、DC-SCF に基づく解析的エネルギー勾配の表式は Yang らにより提案されている[2]。しかし、この表式は通常の SCF エネルギー勾配の式を DC 的に求めるものであり、DC-SCF 法に対する厳密なエネルギー勾配を求めるものではない。本研究では、DC-SCF エネルギーを直接微分することにより、正確な DC-SCF エネルギー勾配の表式を導いた。この表式では、coupled perturbed HF (CPHF)方程式の解が必要となる。そこで本手法を実装してアセスメントを行った。また、この方法を出発点として、Yang らの方法とは別の CPHF 計算を用いない近似法も開発した。

【DC-HF エネルギー勾配の計算法】

HF エネルギー勾配は、1, 2 電子積分の勾配を含む Hellmann-Feynman 項と、密度行列 \mathbf{D} の勾配を含む Pulay 項(P term)から成る。DC 法では密度行列に近似を含むため、Pulay 項に差異が生じる。Yang ら[2]は、通常の HF エネルギー勾配の表式から、以下のように近似的に Pulay 項を求める手法を提案した。

$$\text{P term} \equiv 2\text{Tr} \left[\frac{\partial \mathbf{D}^{\text{DC}}}{\partial q} \mathbf{F} \right] \approx -2\text{Tr} \left[\mathbf{W}^{\text{DC}} \frac{\partial \mathbf{S}}{\partial q} \right] \quad (1)$$

ここで \mathbf{W}^{DC} はエネルギー重み付き密度行列であり、DC法における密度行列からの類推で分割行列 \mathbf{p} を用いて以下のように与えられる。

$$W_{\mu\nu}^{\text{DC}} = \sum_{\alpha} W_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\epsilon_{\text{F}} - \epsilon_i^{\alpha}) C_{\mu i}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha} \epsilon_i^{\alpha} \quad (2)$$

(1)式は、通常の HF 法では厳密に正しい変形になっているが、DC-HF 法では分割行列の影響により近似となってしまう、正しくは以下のような式となる。

$$\text{P term} = 2 \sum_{\alpha} \sum_{\mu \in \mathcal{S}(\alpha)} \left[\frac{\partial \mathbf{D}^{\alpha}}{\partial q} \mathbf{F}^{\alpha} \right]_{\mu\mu} = 2 \sum_{\alpha} \sum_{\mu \in \mathcal{S}(\alpha)} \sum_{\nu} \left[\sum_i n_i \left(\frac{\partial C_{\mu i}^{\alpha}}{\partial q} C_{\nu i}^{\alpha} + C_{\mu i}^{\alpha} \frac{\partial C_{\nu i}^{\alpha}}{\partial q} \right) F_{\nu\mu}^{\alpha} \right] \quad (3)$$

ここで n_i は軌道占有数、 $\mathcal{S}(\alpha)$ は部分系 α の中央領域の AO を表す。この式の \mathbf{D}^{α} には分割行列は含まれていない。部分系の MO 係数の勾配を以下のように同じ部分系の MO で展開する。

$$\frac{\partial C_{\mu i}^{\alpha}}{\partial q} \approx \sum_p^{\text{MO}(\alpha)} U_{pi}^{\alpha,q} C_{\mu p}^{\alpha} \quad [i \in \text{occ}(\alpha)] \quad (4)$$

DC 法では非整数の占有数となることもあるが、CPHF 方程式を導く際には、簡便のためにフェルミ準位を境に占有軌道と仮想軌道に分割する近似を行うことにする。これにより、(4)式の展開係数のうち占有-仮想部分は、以下の CPHF 方程式を解いて得られる。

$$(\varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_a^\alpha)U_{ai}^{\alpha,q} - \sum_{\beta} \sum_b \sum_j^{\text{vir}(\beta)\text{occ}(\beta)} A_{ai,bj}^{\alpha,\beta} U_{bj}^{\beta,q} = B_{0,ai}^{\alpha,q} \quad (5)$$

ここで、

$$A_{ai,bj}^{\alpha,\beta} = \sum_{\mu\nu \in L(\alpha)} C_{\mu}^{\alpha} C_{\nu a}^{\alpha} \sum_{\lambda\sigma \in L(\beta)} p_{\lambda\sigma}^{\beta} C_{\lambda j}^{\beta} C_{\sigma b}^{\beta} [4(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda)] \quad (6)$$

$$B_{0,ai}^{\alpha,q} = \sum_{\mu\nu \in L(\alpha)} C_{\mu a}^{\alpha} C_{\nu i}^{\alpha} \left\{ (F_{\mu\nu}^{\alpha,q} - S_{\mu\nu}^{\alpha,q} \varepsilon_i^\alpha) - \sum_{\beta} \sum_{j,k}^{\text{occ}(\beta)} \sum_{\lambda\sigma \in L(\beta)} p_{\lambda\sigma}^{\beta} C_{\lambda j}^{\beta} C_{\sigma k}^{\beta} S_{jk}^{\beta,q} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \right\} \quad (7)$$

で、 $L(\alpha)$ は部分系 α の中央及びバッファ領域に含まれる AO を表す。(5)式は座標 q を局在化領域内に含む部分系に対して同時に解く必要があるが、全ての局在化領域に対して解く必要はない。

また、(3)式を出発点とした CPHF 方程式の解を使わない以下の近似的な表式を提案した。

$$\text{P term} = 2 \sum_{\alpha} \sum_{\mu \in S(\alpha)} \left[\frac{\partial \mathbf{D}^{\alpha}}{\partial q} \mathbf{F}^{\alpha} \right]_{\mu\mu} \approx -2 \text{Tr} \left[\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial q} \sum_{\alpha} \mathbf{W}^{\alpha} \mathbf{S}^{\alpha[L(\alpha) \times S(\alpha)]} \mathbf{D}^{\alpha[S(\alpha) \times L(\alpha)]} \right] \quad (8)$$

ここで、 $\mathbf{S}^{\alpha[L(\alpha) \times S(\alpha)]}$ は \mathbf{S}^{α} の部分行列(次元は $L(\alpha) \times S(\alpha)$)、 $\mathbf{D}^{\alpha[S(\alpha) \times L(\alpha)]}$ は \mathbf{D}^{α} の部分行列(次元は $S(\alpha) \times L(\alpha)$)である。(8)式の導出においては、近似的な部分系の密度行列の等冪性の式

$$\mathbf{D}^{\alpha} \approx \mathbf{D}^{\alpha} \mathbf{S}^{\alpha} \mathbf{D}^{\alpha} \quad (9)$$

を仮定することから出発して、密度行列の微分を別の式で置き換える近似をしている。

$$\frac{\partial \mathbf{D}^{\alpha}}{\partial q} \Rightarrow -\mathbf{D}^{\alpha} \frac{\partial \mathbf{S}^{\alpha}}{\partial q} \mathbf{D}^{\alpha} \quad (10)$$

【構造最適化計算への応用】

上述のDC-HFエネルギー勾配法をGAMESSに実装し、 β -strand型グリシンペプチド(gly)₁₀の構造最適化計算に応用した。部分系は1残基とし、バッファは隣接する左右それぞれ2残基を含めた。基底関数は6-31Gを用いた。Table 1にYangらの式(1)及び今回提案した式(8)で求めた構造パラメータの通常のHF計算による最適構造からの誤差の統計を示した。今回の方法で求めた構造は、Yangらの方法よりも通常のHF法からの誤差が小さくなっていることが確認できる。また、DC-HFエネルギーは今回の方法で求めた構造の方がYangらの方法で求めた構造よりも0.312 mhartree低く、より高精度な構造最適化計算ができていることが確かめられた。

Table 1. Errors of optimized structure of (gly)₁₀ from conventional HF results.
(ME: mean error, MAE: mean absolute error, MaxE: maximum error)

Method	Error	Geometrical parameter		
		Bond length [pm]	Bond angle [degree]	Dihedral angle [degree]
Yang (Eq. (1))	ME	0.043	0.04	-
	MAE	0.073	0.22	0.33
	MaxE	0.224	1.06	1.20
Present (Eq. (8))	ME	-0.002	0.01	-
	MAE	0.010	0.05	0.16
	MaxE	-0.046	0.24	0.55

[1] <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

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