

高精度 Linear-scaling-ELG 法の開発と巨大系への応用

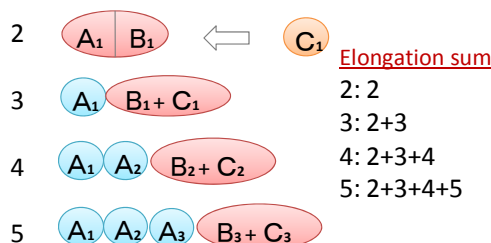
(九大院総理工¹、SCNU²、JST-CREST³) ○青木百合子^{1,3}、Feng Long Gu^{2,3}

【序】量子化学計算は、近年飛躍的発展を遂げ、個々の分子の性質を極めて高精度で引き出すことは可能となったが、生体高分子や固体などの巨大系に対しての高精度計算は依然として困難である。現在までに我々は、局在化と相互作用を繰り返しながら高分子の重合反応を計算機上で実現することにより、効率的に電子状態を合成するための新規な方法を開発してきた。半経験的分および非経験的分子軌道法、密度汎関数法のレベルで、精度を落とすことなくオーダー (N) で計算することが可能となった。近年、一次元系を仮定したこの旧 Elongation を、超高精度で二次元・三次元系に適用可能となるように発展させ、高速かつ厳密にバルク系の電子状態をも計算できる 3D-Elongation 法を開発した。本方法を用いて原子・分子のレベルでの非線形光学特性を算出するには、全エネルギーの電場に対する 2 次 (α)、3 次 (β)、4 次 (γ) 微分等が必要になり、 10^{-6} a. u. 程度の小さな誤差でも、特に γ 値においては 10~20% の誤差を生むのでさらなる精度の改良が望まれる。特に、非線形光学 (NLO) 特性が重要となる π 共役が大きな役割を果たすナノ系においては深刻になり、またアミノ酸残基間の相互作用がもつれ合い協同現象を引き起こす生体高分子を扱う際にも、エネルギーの高次微分項を正確に求めることが要請される。これらの問題に対する解決の糸口を見出し、これまでの Elongation 法に比べてさらに 2~3 桁高精度で計算することに成功したので報告する。

【方法】本方法は、反応スポットに必要な Active 領域局在化軌道を自動的に検出して局所的に固有値問題を解き、新たな Frozen 軌道に随時置き換えていく方法を繰り返すもので、二次元・三次元系でも計算精度が保たれるように開発している。反応スポットが再度 Frozen 領域に近づいてきたときには、必要な領域軌道を解凍することにより反応スポットとの相互作用をきちんと評価する。そのときに、反応末端部と各セグメントにある軌道との重なり積分がある一定の閾値を超えたときに、自動的にその軌道を拾って固有値問題に含めて解くため、必要な相互作用を無視するようなことは起こらない。また、Active 領域局在化軌道基底の Fock 行列に影響を及ぼさない AO 基底 Fock 行列について、Active 領域局在化軌道に値がないために寄与しないことが分かっている二電子積分の計算を最初から回避することにより、これまでの Cutoff 法とは手法が異なる Cutoff-Elongation (Cutoff-ELG) 法を構築した。これを QFMM 法と結び付けることによりさらなる高速化を実現している。一方で、特に π 軌道など系全体に非局在化した軌道を有する系については、本方法の特徴である領域局在化分子軌道を作成する際に、しばしば特定の領域への局在化が満足のいくものではなく、攻撃分子から遠く離れた Frozen 側に一部浸み出し、これが計算誤差を生むという問題があった。そこで、いくつかの広がった軌道を自動的に拾い出して固有値問題に含めるように改善し、 π 非局在化系に対しても、全系をまともに扱う従来法による全エネルギー誤差において、2 桁ほど高い計算精度を上げることが可能となった。これをナノチューブ系、ポリリンポリマーなどに対して計算精度の確認を行うとともに、複雑に絡み合った高分子についても検証した。さらに、領域局在化軌道を基底とした Local MP2 法や Local CI 法の基礎方法論を構築し、電子相関効果を導入した post-Hartree-Fock 3D-Elongation 法も合わせて開発している。

【結果】 Linear scaling性を確認するために、水700分子に対して演算した結果を以下に示す。計算誤差は 10^{-10} au/unit程度であり、Elongation stepにおける計算時間を従来法との比較で図1右の一番上(STO-3G)に、Cutoff-ELG法についてのみ各ステップを総和したものについて2番目および3番目(6-31G)に示しているが、Linear scaling が達成されていることがわかる。

Linear Scaling for 700 waters chain



Cutoff-Elg QFMM 誤差 $\sim 10^{-10}$ au/unit

units	Conventional (a.u.)	Elongation (a.u.)	Error (a.u.)
10	-749.6373787275	-749.6373787275	0.0000E+00
11	-824.6011799043	-824.6011799043	0.0000E+00
12	-899.5649813182	-899.5649813181	1.0004E-10
13	-974.5287829126	-974.5287829124	2.0009E-10
...
18	-1349.3477925139	-1349.3477925129	9.9999E-10
19	-1424.3115946372	-1424.3115946360	1.1999E-09
20	-1499.2753968040	-1499.2753968025	1.5000E-09
...
39	-5097.5379141073	-5097.5379140800	2.7300E-08
40	-5247.4655191460	-5247.4655191176	2.8400E-08

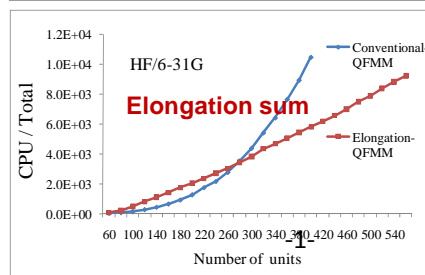
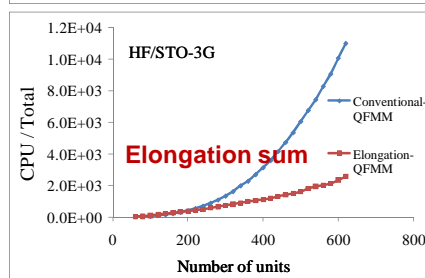
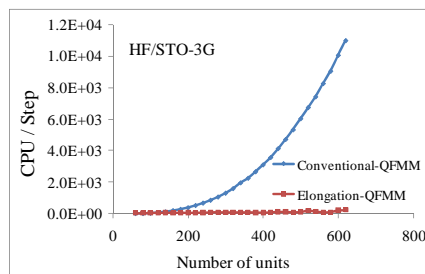


表1 700H2Oの全エネルギー、Cutoff-ELG法と従来法との比較

図1 計算時間の比較

一方複雑系として、ポリエチレンがランダムに絡み合った高分子のモデル(図2)に対し、3D-ELG法により計算した場合の全エネルギーの誤差/atomを旧方法(Old)と今回の方法(New)との比較を

n	Atoms	Old/ ΔE	New/ ΔE	n	Atoms	Old/ ΔE	New/ ΔE	n	Atoms	Old/ ΔE	New/ ΔE
5	18	0.000E+00	0.000E+00	32	98	1.553E-06	5.348E-09	59	179	1.229E-06	3.634E-09
6	20	0.000E+00	0.000E+00	33	101	1.512E-06	5.306E-09	60	182	1.226E-06	3.499E-09
7	23	0.000E+00	0.000E+00	34	104	1.487E-06	5.078E-09	61	185	1.223E-06	3.699E-09
8	26	0.000E+00	0.000E+00	35	107	1.491E-06	5.757E-09	62	188	1.205E-06	3.578E-09
9	29	0.000E+00	-1.621E-10	36	110	1.487E-06	5.537E-09	63	191	1.187E-06	3.413E-09
10	32	0.000E+00	-7.781E-10	37	113	1.481E-06	5.442E-09	64	194	1.172E-06	3.339E-09
11	35	5.661E-07	6.514E-09	38	116	1.467E-06	5.321E-09	65	197	1.161E-06	3.250E-09
12	38	9.084E-07	5.982E-09	39	119	1.456E-06	5.201E-09	66	200	1.151E-06	3.190E-09
13	41	8.884E-07	5.898E-09	40	122	1.429E-06	5.000E-09	67	203	1.142E-06	3.345E-09
14	44	1.088E-06	5.514E-09	41	125	1.425E-06	5.066E-09	68	206	1.143E-06	3.748E-09
15	47	1.958E-06	5.402E-09	42	128	1.399E-06	4.895E-09	69	209	1.183E-06	4.062E-09
16	50	1.885E-06	5.280E-09	43	131	1.396E-06	4.830E-09	70	212	1.194E-06	3.434E-09
17	53	1.896E-06	4.958E-09	44	134	1.385E-06	4.607E-09	71	215	1.892E-06	3.905E-09
18	56	1.882E-06	5.068E-09	45	137	1.416E-06	4.632E-09	72	218	4.444E-06	3.659E-09
19	59	2.078E-06	4.542E-09	46	140	1.433E-06	4.414E-09	73	221	4.449E-06	3.732E-09
20	62	2.065E-06	4.676E-09	47	143	1.450E-06	4.541E-09	74	224	4.447E-06	3.480E-09
21	65	2.030E-06	4.331E-09	48	146	1.437E-06	4.233E-09	75	227	4.447E-06	3.266E-09
22	68	1.946E-06	4.288E-09	49	149	1.423E-06	4.307E-09	76	230	4.446E-06	3.098E-09
23	71	1.874E-06	4.407E-09	50	152	1.396E-06	4.057E-09	77	233	4.422E-06	3.003E-09
24	74	1.801E-06	4.293E-09	51	155	1.371E-06	4.034E-09	78	236	4.412E-06	3.021E-09
25	77	1.735E-06	4.243E-09	52	158	1.349E-06	4.034E-09	79	239	4.366E-06	3.057E-09
26	80	1.682E-06	4.684E-09	53	161	1.329E-06	3.909E-09	80	242	4.327E-06	3.032E-09
27	83	1.658E-06	4.108E-09	54	164	1.316E-06	3.776E-09	81	245	4.291E-06	3.346E-09
28	86	1.619E-06	4.136E-09	55	167	1.299E-06	3.918E-09	82	248	4.240E-06	3.106E-09
29	89	1.607E-06	3.928E-09	56	170	1.278E-06	3.652E-09	83	251	4.204E-06	4.209E-09
30	92	1.582E-06	5.653E-09	57	173	1.259E-06	3.761E-09	84	254	4.163E-06	4.157E-09
31	95	1.580E-06	5.606E-09	58	176	1.243E-06	3.536E-09	85	257	4.115E-06	5.237E-09



表2 絡み合いポリエチレン全エネルギーの3D-ELG法と従来法との比較

図2 絡み合いポリエチレンのモデル