

Giant SAC/SAC-CI 法の非周期系への応用

(1 量子化学研究協会, 2JST-CREST) ○宮原友夫^{1,2}, 中辻博^{1,2}

【序】 SAC/SAC-CI 法は分子の基底状態及び、励起状態、イオン化、アニオン化など様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論であり、多くの研究に利用されその精度と有用性が示されている[1,2]。SAC/SAC-CI 法のプログラムは Gaussian09[3]の中で使用することができ、その使用方法やリファレンスなどは SAC/SAC-CI のホームページ[4]に公開されている。最近、我々は分子性結晶のような真の巨大分子系の基底及び励起状態に注目し、これらの計算を目的とした Giant SAC/SAC-CI 法[5]を開発した。Giant SAC/SAC-CI 法は従来の SAC/SAC-CI 法と同程度の精度を持ち、かつ計算コストを減らした方法であるため、SAC/SAC-CI 法では計算困難である系への応用が容易になった。これまでは周期系へ応用していた Giant SAC/SAC-CI 法を、非周期系へと拡張することにより、蛋白質や DNA などの複雑な分子系への応用を目指す。

【方法】 計算対象となる 1 次元の分子系(Figure 1(a))を考える。最初に N 個(X_1, X_2, \dots, X_N)に分割する。 X_i のみの孤立系の計算では、周辺環境を無視することになるので、Figure 1(b)の様に、SAC/SAC-CI 計算で使用する A,B 領域に加えて、実際に原子を置く C 領域と静電ポテンシャルに置き換える D 領域を加えたユニットの計算を行い、SAC/SAC-CI 計算で用いる分子軌道や励起配置等を得る。周期系の計算では A,B 領域は全系で等しいため 1 個のユニットの計算から全系の計算を行っていたが、非周期系の計算では全て異なるため、分割した数だけ計算する必要がある。そこで計算された各ユニットの A,B 領域を Figure 1(c)の用に並べることで、全系の SAC/SAC-CI 計算を行う。

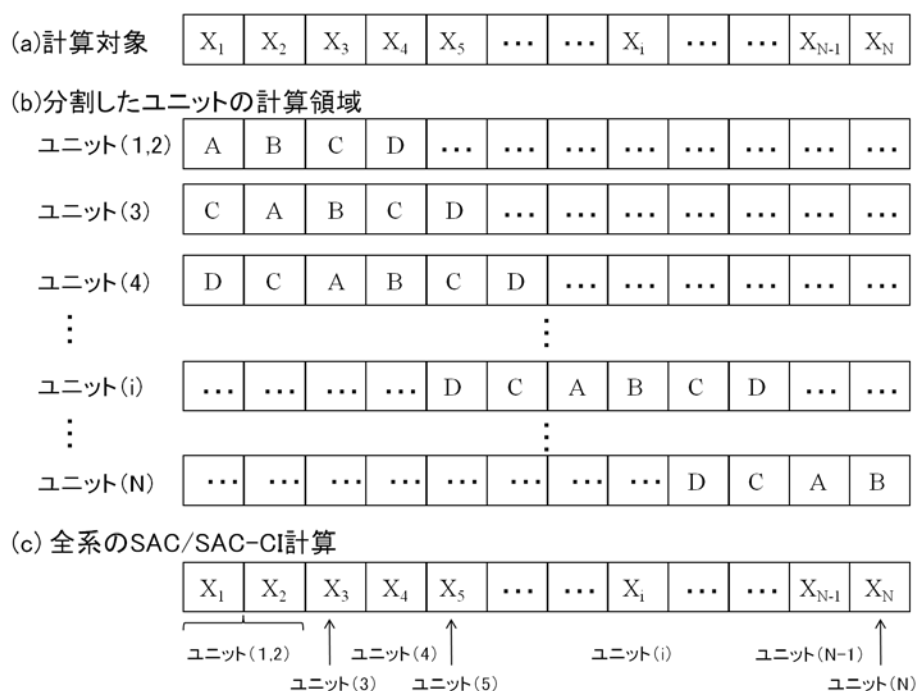


Figure 1 (a) 計算対象、(b) 分割したユニットの計算領域、(c) 全系の SAC/SAC-CI 計算。

【結果】 Giant SAC/SAC-CI 法を Figure 2 に示すような 1 次元の分子性結晶に応用した。分子間の距離は約 4Å で、7 個に分割した。SAC/SAC-CI 計算で使用する A,B 領域には分子を 2 個ずつ配置し、A,B 領域から 20Å 以内にある分子を全て Hartree-Fock 計算で使用する C 領域に、残りを D 領域として計算した。

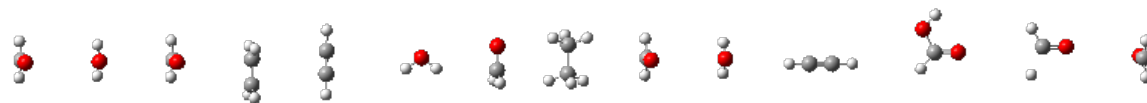


Figure 2 テスト計算に用いた分子性結晶

Table 1 は Giant SAC/SAC-CI 法で計算した基底状態のエネルギーを Gaussian09 版の SAC/SAC-CI 法(Standard SAC/SAC-CI 法)と比較している。Hartree-Fock energy は数ミリハートリー程ずれているが、SAC の相関エネルギーの誤差は 0.033 ミリハートリーと非常に小さい。このことは、電子相関の効果は約 8Å(分子 2 個)以内の励起を考慮するだけで、十分取り込むことが可能であることを示している。

Table 1 基底状態のエネルギー (au)

Table 2 は Giant SAC/SAC-CI 法で計算した励起エネルギーを Standard

	Giant	Standard	誤差
Hartree-Fock energy	-1410.438471	-1410.433685	-0.004786
SAC correlation energy	-2.828040	-2.828007	-0.000033
Total Energy	-1413.266510	-1413.261692	-0.004818

励起エネルギーの誤差も 0.001eV 以下と非常に小さく、励起状態も基底状態と同様に精度良く計算できている。Table 3 に示したように Giant SAC/SAC-CI 法の計算時間(cpu time)は Standard と比較してかなり速くなっている。これらの計算は全て 1 個の cpu を用いて計算したものであり、今後並列化を駆使することによりさらに加速することが期待できる。

Table 2 励起エネルギー(eV)

以上より、Gaussian09 版の SAC/SAC-CI 法と同精度かつ高速に計算できる Giant SAC/SAC-CI 法を 1 次元の非周期系へと応用することを可能にした。これにより、Giant SAC/SAC-CI 法のより複雑な系への応用が可能となり、蛋白質や DNA のような生物系への応用が近づいた。

励起状態	Excitation energy (eV)		誤差 (eV)
	Giant	Standard	
1	3.468	3.468	0.000
2	3.561	3.561	0.000
3	3.599	3.599	0.000
4	3.602	3.602	0.000
5	3.606	3.606	0.000
6	3.619	3.619	0.000
7	5.188	5.189	-0.001
8	8.273	8.273	0.000
9	8.317	8.317	0.000

Table 3 計算時間 (cpu time)

【参考文献】

- [1] H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 59, 362.; **1979**, 67, 329, 334; *Bull. Chem. Soc. Jap.* **2005**, 78, 1705.
 [2] M. Ehara, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years*, Elsevier Oxford, 2005; p1099.
 [3] M. J. Frisch, et al. GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
 [4] SAC-CI homepage. <http://www.qcri.or.jp/sacci/> (6/6/2005)
 [5] H. Nakatsuji, T. Miyahara, R. Fukuda, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 084104

Giant	
Unit (1,2)	1 分 30.7 秒
Unit (3)	3 分 24.8 秒
Unit (4)	4 分 24.1 秒
Unit (5)	5 分 19.6 秒
Unit (6)	3 分 8.7 秒
Unit (7)	3 分 3.4 秒
SAC/SAC-CI	18 分 25.3 秒
合計	39 分 1.8 秒
Standard	
合計	14 時間 43 分 47.3 秒