

分割法に基づく大規模共役系分子に対する計算手法の開発

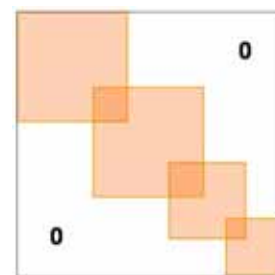
(慶應大・理工*、アドバンスソフト株式会社**) 木下 朋子*、日野 理**、藪下 聡*

【序】近年の計算機能力の急速な発展と効率化された計算手法の開発により、大きなサイズの分子についての量子化学計算が可能になりつつある。しかしながら、機能性分子探索のためのナノ分子や創薬の分野での生体分子などで扱われる分子に関して、汎用性のある手法は、基本的な Hartree-Fock(HF)法に対する近似法でさえも未だ確立されていない。巨大分子では量子化学計算手法の基本となる HF 法の計算でさえも困難を伴う。この HF 計算の実行には、基底関数の数を N とすると、 $O(N^4)$ の2電子積分の計算が必要とされ、計算の過程で行われる対角化には $O(N^3)$ の計算量を必要とするためである。計算精度を落とすことなく、これらの計算コストを軽減し、汎用性の高い $O(N)$ 法の開発が望まれている。

このようななか、フラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital: FMO) 法や、分割統治 (Divide and conquer: DC)法といった、分割法に基づく手法が開発されている。これら手法では、(i)部分分割、(ii)部分空間での計算、(iii)全系の再構築という過程を経て、効率的な巨大分子計算を可能にしている。しかしながら、これらの手法は大規模分子の計算可能にしているが、非局在電子が関与するような系、つまり、部分分子間の相関が強い系を表現するためには、計算資源の増大を伴う。本研究では、これらの手法について考察することにより、分割される部分分子間の相関が強い、共役分子でも表現できるスキームを検討し、大規模共役分子へと適用可能な手法を開発することを試みる。

【手法】ここで開発する分割法に基づく手法では、まず、大規模分子を部分分子へと分割する。その際、分割された部分分子間に重なりをもつことは許容する。この分割に応じて、部分分子ブロック間の要素のうち重複のない原子軌道間の表現行列の要素を0という制限を課すことができる【図1】。この原子基底表現行列において0でない行列要素の集合を L^2 と定義する。【図1】では、模式的にブロック行列の形で表現したが、その必要はない。重要なのは行列要素の数が少ない、つまり、表現行列が疎であることである。これにより、Hartree-Fock-Roothaan 方程式で扱う行列要素の数を大幅に削減することが可能である。このような計算はふたつの部分分子を統合したブロックを定義しなおして計算を行うこともできる。これを dimer システムでの計算とすれば、【図1】の制限を使った計算は monomer システムと呼ぶことができる。これらの計算結果を使って、全系に対する物理量の再構築を行う。この、再構築には FMO 法で採用されている、エネルギー、電荷密度がダイマーの和から重複した分のモノマーを引くという、いわゆる FMO ansatz の応用を試みる。

本手法では、閉殻系のフォック行列を以下のように近似する。



【図1】
表現行列における
行列要素の集合 L^2

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma | \rho\nu) \right]$$

$$h_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu, \nu) \notin L^2 \quad (1)$$

$$(\mu\nu | \rho\sigma) = 0 \quad (\mu, \nu), (\rho, \sigma) \notin L^2, \quad (\mu\sigma | \rho\nu) = 0 \quad (\mu, \sigma), (\rho, \nu) \notin L^2$$

μ, ν, ρ, σ は、原子軌道を示すインデックスであり、有限の値をもつか 0 になるかはペアインデックスが、【図 1】で定義された L^2 に属するかどうかにより決定される。また、重なり行列も式(1)の 1 電子ハミルトニアンと同様の制限を課す。この近似でのエネルギーは $E = \text{Tr}[\mathbf{P}(\mathbf{h} + \mathbf{F})]$ で与えられる。

N_{block} を部分分子の数とすると、同様の計算を $N_{\text{block}}(N_{\text{block}} - 1)/2$ 組のダイマー計算を行い、それぞれの結果である E^{mono} 、 $E_{I,J}^{\text{dimer}}$ から、本手法でのエネルギー値を以下のように定義する。

$$E = \sum_{I,J} E_{I,J}^{\text{dimer}} - \left(N_{\text{block}} \binom{N_{\text{block}} - 1}{2} - 1 \right) E^{\text{mono}} \quad (2)$$

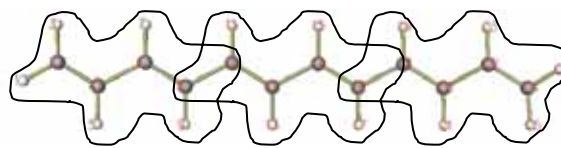
【数値結果】 本手法の数値的特性を考察するため典型的共役分子であるポリエン鎖 (C_nH_{n+2} , $n=12,30$) について計算を行った。基底関数は STO-3G、分子構造は conventional な HF 法での結果を用いている。部分分子としては、 C_4H_6 型の分子を採用している【図 2】。

$n=12$ についての、conventional HF 法とのエネルギー差と行列要素の充填率を【表 1】に示す。充填率は有限の値をもつ表現行列要素の数を conventional 法の行列要素の数で割ったものである。本手法では式(1)のようなフォック行列を定義しているため、2 電子積分の充填率はこの値の約 2 乗となる。この表から、分かるように個々の monomer, dimer 計算のエネルギーは conventional HF 法と比較して最大 2.98mHartree の差があるが、最終的に得られる本手法のエネルギーは 0.003mHartree と大きく改善される。

さらに大きな系である $n=30$ の場合には本手法の特徴が顕著になる。採用した分子分割は $n=12$ の場合と同じ C_4H_6 型の部分分子であり(中央のみ C_6H_8 型)、は $N_{\text{block}} = 7$ である。このため、個々の計算に使用される 2 電子積分の全体に対する割合は $n=12$ のときよりも減少する。1 電子積分の充填率は最大で 30% であり、2 電子積分についてはその二乗、つまり 9% と見積もることができる。さらには、フォック行列は conventional HF のものよりも疎であることから、基底関数の 3 乗のコストを必要とするフォックの対角化(またはエネルギー汎関数の最適化)の過程の計算量をやはり大幅にカットすることができる。そして、エネルギーに関しては、個々のシステムの計算誤差は最大で 8.993mH であったが、本手法では 0.014mH まで誤差を小さくすることができた。理論の詳細、大規模系への応用に関する数値的考察については当日報告する。

【表 1】 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ 分子計算結果

$E_{\text{mono/dim}} [I-J]$	Energy error(mH)	充填率
E_{mono}	-2.980	0.51
$E_{\text{dim}} [2-1]$	-1.490	0.68
$E_{\text{dim}} [3-1]$	-2.977	0.80
$E_{\text{dim}} [3-2]$	-1.489	0.68
E	0.003	



【図 2】 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ 分子の部分分子分割