

## 統一的なフェルミ準位を用いない分割統治型量子化学計算法の開発

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) 吉川 武司<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3</sup>

Development of quantum-chemistry calculation based on the divide-and-conquer method

without common Fermi level

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, CREST, JST Agency<sup>3</sup>)

Takeshi Yoshikawa<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,2,3</sup>

### 【緒言】

これまでに大規模電子状態計算を可能とするために、フラグメント分子軌道(FMO)法<sup>[1]</sup>やエロンゲーション法<sup>[2]</sup>等の様々な分割型計算理論が開発されてきた。なかでも分割統治(DC)法<sup>[3,4]</sup>は部分系に対して統一的なフェルミ準位を用いることで非局在系や開殻系を初めとした様々な分子に適用が可能であり、この統一的なフェルミ準位がDC法の利点の一つであった。しかし、原子数が増加するにつれ、統一的なフェルミ準位を決定するときに多くの時間を要するため、SCF 計算の並列化において、大きなボトルネックとなっている。一方で、分子間相互作用で集積している分子系では、各分子における電子数はほとんど変化しないため、フェルミ準位を決定することなく、高精度かつ高効率に計算することが可能である。そこで、本発表では、統一的なフェルミ準位を決定しない方法(DC-nofermi 法)の結果を示し、分子性結晶、溶媒系や分子間相互作用系等の分子集合系への有用性を提示する。

### 【方法論】

DC法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことで計算コストを削減する方法である。部分系の周りのバッファ領域を含めた局在化領域で部分系 $\alpha$ の軌道を構築することで、周囲の効果を取り込むことができる。

DC-SCF 計算においては、以下の制約条件(1)を課し統一的なフェルミ準位 $\epsilon_F$ を決定することにより、各局在化領域内の電子数を自動的かつ適切に振り分けることができる。

$$n_e = \sum_{\alpha} p_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\epsilon_F - \epsilon_i^{\alpha}) C_{\mu}^{\alpha} C_{\nu}^{\alpha} S_{\nu\mu} \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{p}$  は分割行列、 $\mu, \nu$  は原子軌道、 $i$  は分子軌道、 $f_{\beta}$  はフェルミ関数、 $\epsilon^{\alpha}$  は部分系の軌道エネルギー、 $\mathbf{C}^{\alpha}$  は部分系の軌道係数、 $\mathbf{S}$  は重なり行列を示している。フェルミ関数を用いることで、非整数状態の電子数も取り扱うことが可能となるため、電子が非局在化した系に対しても精度よく計算することができる。

DC-nofermi 法では、各局在化領域の電子数をあらかじめ決定して、部分系の計算を行う。水やフッ化水素等の分子集合系では各分子間での電子移動が小さく、電子は分子内に局在化しているため、統一的なフェルミ準位を用いなくても高精度に計算することが可能である。この方法を用いる利点としては、統一的なフェルミ準位を決定しないため、部分系の Loop が2回から1回に削減されることによって通信効率を高め、通常の方法よりも並列化効率が高くなることが挙げられる。

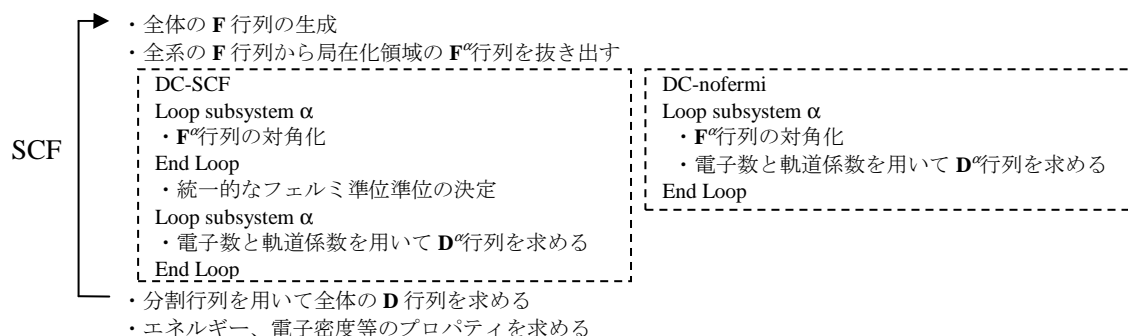


Fig. 1. Scheme of DC-SCF and DC-nofermi method

## 【数値検証】

新たに開発した DC-nofermi 法を用いて、フッ化水素(FH)<sub>20</sub> 量体の計算を行った。DC 法による計算では、部分系は FH 1 分子からなるユニットとし、バッファは左右 4 ユニットとした。Table 1 には、様々な基底関数に対する全エネルギーと、従来法と DC 法とのエネルギー誤差を示した。DC 法と DC-nofermi 法のどちらの場合でも、6-311++G\*\*を除けばそのエネルギー誤差は 0.3 mhartree 以下と非常に精度よく計算することに成功した。また、通常 DC 法において分散関数を用いる場合、統一的なフェルミ準位付近に軌道が多く存在するため、フェルミ準位を決めることが困難となる。その結果、適切にフェルミ準位を決定することができず誤差が大きくなる傾向がある。一方で、DC-nofermi 法では統一的なフェルミ準位を決定する必要がないため、通常の DC 法より高精度に計算することが可能となる。

Table 1. Basis-set dependence of the total energies for (FH)<sub>20</sub>

Basis-set	DC-nofermi-HF	(diff.)	DC-HF	(diff.)	Conv.
	[hartree]	[mhartree]	[hartree]	[mhartree]	[hartree]
6-31G	-1999.974958	(+0.001)	-1999.974958	(+0.001)	-1999.974959
6-31G**	-2000.487735	(+0.000)	-2000.487735	(+0.000)	-2000.487735
6-31++G**	-2000.667559	(+0.069)	-2000.667427	(+0.201)	-2000.667627
6-311G	-2000.715097	(+0.167)	Not conv.	-	-2000.715264
6-311G**	-2001.152997	(+0.115)	-2001.153126	(-0.015)	-2001.153111
6-311++G**	-2001.241676	(-1.567)	-2001.242648	(-2.540)	-2001.240108

次に、He<sub>216</sub>、(H<sub>2</sub>)<sub>1000</sub>、(FH)<sub>20</sub> と (H<sub>2</sub>O)<sub>125</sub> に対する全エネルギーと計算時間について Table 2 と Table 3 に示す。基底関数は 6-31G とする。DC 法による計算では、部分系は 1 原子/分子とし、バッファは 5 Å とした。どの分子集合系においてもそのエネルギー誤差は 1.5 mhartree 以下と小さく従来法を精度良く再現することに成功した。また、DC-nofermi 法を用いることによって従来の DC 法よりもさらに高速に計算することに成功した。このことから、DC-nofermi 法を用いることによって、分子集合系については、従来の DC の精度を大きく損なうことなくかつ高速に計算が可能であることがわかった。当日は、巨大分子が入り混じった分子集合系の取り扱いについても報告する予定である。

Table 2. Total energies of He<sub>216</sub>, (H<sub>2</sub>)<sub>1000</sub>, (FH)<sub>20</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>125</sub>

	DC-nofermi-HF	(diff.)	DC-HF	(diff.)	Conv.
	[hartree]	[mhartree]	[hartree]	[mhartree]	[hartree]
He <sub>216</sub>	-616.714914	(0.000)	-616.714914	(0.000)	-616.714914
(H <sub>2</sub> ) <sub>1000</sub>	-1125.423726	(-0.241)	-1125.423652	(-0.315)	-1125.423967
(FH) <sub>20</sub>	-1999.974958	(+0.001)	-1999.974958	(+0.001)	-1999.974959
(H <sub>2</sub> O) <sub>125</sub>	-9364.889363	(-1.442)	-9364.889432	(-1.311)	-9364.888131

Table 3. CPU time and SCF iteration of He<sub>216</sub>, (H<sub>2</sub>)<sub>1000</sub>, (FH)<sub>20</sub> and (H<sub>2</sub>O)<sub>125</sub>

	DC-nofermi-HF		DC-HF		Conv.	
	CPU time	iteration	CPU time	iteration	CPU time	iteration
	[min]		[min]		[min]	
He <sub>216</sub>	0.6	3	0.6	3	0.6	3
(H <sub>2</sub> ) <sub>1000</sub>	112.9	4	128.0	4	149.4	4
(FH) <sub>20</sub>	0.1	9	0.2	10	0.2	10
(H <sub>2</sub> O) <sub>125</sub>	26.5	11	44.5	18	288.5	23

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayashi, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 701 (1999).
- [2] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.* **95**, 5419 (1001).
- [3] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991).
- [4] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.