

## 2G14

### 分割統治Hartree-Fock-Bogoliubov法による大規模系の静的電子相関計算 (北大院・理<sup>1</sup>, 京大・ESICB<sup>2</sup>, JSTさきがけ<sup>3</sup>)

○小林 正人<sup>1,2,3</sup>, 武次 徹也<sup>1,2</sup>

### Static electron correlation calculation of large systems with the divide-and-conquer Hartree-Fock-Bogoliubov method

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, PRESTO-JST<sup>3</sup>)

○Masato Kobayashi<sup>1,2,3</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

#### 【緒言】

フラグメント分割型の計算法は、大規模系の量子化学計算にかかる時間を削減する最もシンプルなアプローチである。これらの方法は、これまで主に単参照の SCF 法や MP2 法などの動的電子相関計算に対して適用されてきたが、CASSCF 法などの静的電子相関計算に適用されてきた例は少ない。本研究では、我々が開発してきた分割統治(DC)法[1]を、静的電子相関が有効的に記述できる手法として注目されている Hartree-Fock-Bogoliubov 法[2,3]に適用し、大規模系の静的電子相関計算を試みたので、報告する。

#### 【DC-HFB 法[4]】

DC-HFB 法では、密度行列  $\mathbf{D}$  とペア行列  $\mathbf{K}$  を部分系の寄与の和として表す。

$$D_{\mu\nu} \approx D_{\mu\nu}^{\text{DC}} = \sum_{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} D_{\mu\nu}^{\alpha}, \quad K_{\mu\nu} \approx K_{\mu\nu}^{\text{DC}} = \sum_{\alpha} P_{\mu\nu}^{\alpha} K_{\mu\nu}^{\alpha} \quad (1)$$

$\mathbf{P}^{\alpha}$  は分割行列である。部分系の行列  $\mathbf{D}^{\alpha}$  と  $\mathbf{K}^{\alpha}$  は、部分系の HFB ハミルトニアンに関する固有値方程式(2)を解いて得られる部分系の準粒子軌道を用いて、(3)式のように計算される

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{F}}^{\alpha} & \Delta^{\alpha} \\ \Delta^{\alpha} & -\tilde{\mathbf{F}}^{\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_i^{\alpha} \\ \mathbf{X}_i^{\alpha} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{S}^{\alpha} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}^{\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_i^{\alpha} \\ \mathbf{X}_i^{\alpha} \end{pmatrix} \varepsilon_i^{\alpha} \quad (2)$$

$$D_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i Y_{\mu i}^{\alpha} Y_{\nu i}^{\alpha}, \quad K_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_i Y_{\mu i}^{\alpha} X_{\nu i}^{\alpha} \quad (3)$$

ここで、部分系のハミルトニアンは、以下の式で与えられる。

$$\tilde{F}_{\mu\lambda}^{\alpha} = h_{\mu\lambda} - \Lambda S_{\mu\lambda} + \sum_{\nu\rho} (2\langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle - \langle\mu\nu|\rho\lambda\rangle) D_{\nu\rho}^{\text{DC}} \quad (4)$$

$$\Delta_{\mu\nu}^{\alpha} = -\zeta \sum_{\lambda\rho} \langle\mu\nu|\lambda\rho\rangle K_{\lambda\rho}^{\text{DC}} \quad (5)$$

部分系の準粒子軌道は、重ならない部分系（中央領域）とその周辺部（バッファ領域）の原子軌道で展開するので、バッファ領域を大きくするほど DC 法による誤差が減少すると期待される。 $\zeta$  は Staroverov と Scuseria [2]によって導入された静的電子相関の強さを制御するパラメータである。化学ポテンシャル  $\Lambda$  は、平均電子数に関する以下の制限から決定する。

$$\text{Tr}(\mathbf{SD}^{\text{DC}}) = 2N \quad (6)$$

DC-HFB 法では、 $\Lambda$  の決定および  $\mathbf{F}$  と  $\Delta$  の再構築を交互に実行して、収束解を得る。

## 【ポリフェノキノジメタン (p-PQDM) の DC-HFB 計算】

DC-HFB 法の精度と計算時間を、図 1 に示した共役系の p-PQDM の計算で実証した。ベンゼン環の数  $n = 10$  に対し、片端の 2 つのベンゼン環の間の C=C 結合のねじれ角を  $\varphi$  として、ポテンシャルエネルギー曲線を描いた (図 2)。 $\varphi = 90^\circ$  の時、 $\pi$  結合が切れて完全ジラジカルになる。 $n_b$  は DC 法で用いるバッファ領域の大きさを示している。RHF 法では、 $\varphi = 90^\circ$  で回転障壁が最も高くなるのに対し、HFB 法では  $\varphi = 0^\circ$  で最大となる。バッファサイズが小さい  $n_b = 2$  の時は、DC-RHF 法と DC-HFB 法は通常法から 3.8 および 3.4 kJ/mol のエネルギー誤差を持つが、 $n_b = 3$  では大幅に改善し、1.3 および 0.3 kJ/mol となる。DC-HFB 法でもバッファサイズにより誤差を制御することが可能であること、またその誤差は DC-RHF 法のものと同程度であることが確認できた。

次に  $n = 12\text{--}24$  の p-PQDM に対して、SCF の第 1 サイクルの計算に要した時間を図 3 に示す。Intel Xeon E5-1560 v3 プロセッサを 1、3、または 6 コア使用して測定を行った。DC-HFB 法ではバッファサイズを  $n_b = 3$  とした。いずれの計算でも、SCF の第 1 サイクルには、1 回のハミルトニアン構築と、化学ポテンシャルの更新に伴う 9 回の (2) 式による対角化が含まれている。1 コアによる計算では、通常の HFB 法と DC-HFB 法の計算時間は  $O(n^{3.1})$  および  $O(n^{1.2})$  となっており、DC 法によりほぼ線形スケーリングが達成された。また、当日詳細を述べるが、DC-HFB 法は高い効率で並列計算を行うことが可能である。そのため、3 コア以上を用いた計算では、最も小さい  $n = 12$  の場合でも DC-HFB 法の計算時間は通常の HFB 法よりも短くなった。

さらに、我々は最近、HFB エネルギー勾配を導出した[3]が、DC-RHF エネルギー勾配[5]からの類推で DC-HFB エネルギー勾配計算も可能とした。これを用いた構造最適化計算への応用等についても当日報告する。

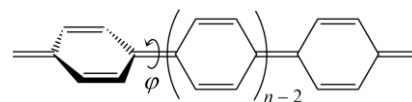


Fig. 1. Structure of p-PQDM.

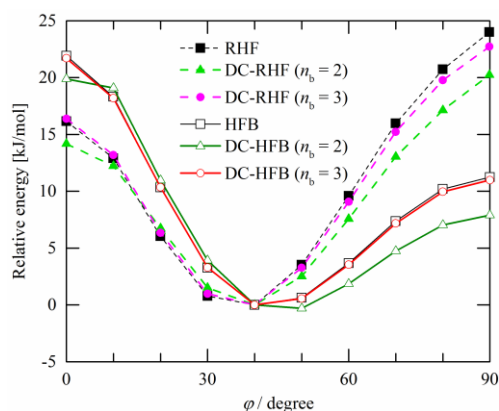


Fig. 2. Torsional potential energy curve of p-PQDM with  $n = 10$  (cc-pVDZ basis set,  $\zeta = 0.7$ ).

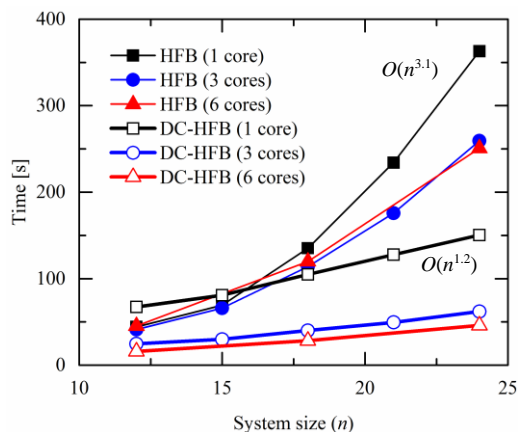


Fig. 3. Computational times of the standard and DC-HFB calculations of p-PQDM for the first SCF cycle (6-31G basis set).

[1] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97–127.

[2] V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **117**, 11107 (2002).

[3] M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **140**, 084115 (2014).

[4] M. Kobayashi and T. Taketsugu, *submitted*.

[5] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).