

分割統治型MP2計算における誤差自動制御スキームの開発

¹北大院総化, ²北大院理, ³JSTさきがけ, ⁴京大ESICB

○藤森 俊和¹, 小林 正人^{2,3,4}, 武次 徹也^{1,2,4}

Automatic Error Control Scheme in Divide and Conquer MP2 Calculation

○Toshikazu Fujimori¹, Masato Kobayashi^{2,3,4}, Tetsuya Taketsugu^{1,2,4}

¹ Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

² Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

³ PRESTO-JST, Japan

⁴ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We have developed a fragmentation-based linear-scaling electronic structure method, called the divide-and-conquer (DC) method, for large systems such as proteins. In the DC method, a buffer region is included in the fragment calculation and its size affects the energy error introduced by the fragmentation. We have reported a method to automatically determine the appropriate buffer region in DC-SCF calculation [2]. In this study, we extend the automatic determination scheme of the buffer region to the DC-MP2 electron correlation calculation based on the atomic orbital (AO)-Laplace MP2 formalism.

【序】 生体分子を含む大規模系の電子状態では、分散力をはじめとする弱い相互作用が本質的に重要となるケースが多く見受けられる。そのため、大規模系の反応解析には、電子相関を考慮した高精度電子状態計算手法が必要となる。大規模計算を可能にする手法として、フラグメント分割型電子状態計算手法が数多く開発されてきた。しかし、これらの計算手法では電子状態計算の相関レベルに応じた誤差に加えて、フラグメント分割に伴うエネルギー誤差が新たに生じる。我々は分割統治 (DC) SCF 計算[1]において、エネルギー誤差に基づいてフラグメント分割を自動的に決定する手法を提案した[2]。本研究では、原子軌道 (AO) に基づく Laplace 変換 MP2 法[3]を参考に、電子相関を含む DC-MP2 計算[4]に対してエネルギー誤差に基づいて自動的にフラグメント分割を行う手法を開発した。

【理論】 DC 法の部分系では、重なりなく分割された中央領域 $S(\alpha)$ にバッファ領域を加えた局在化領域 $L(\alpha)$ の中で分子軌道 (MO) が構築される。DC-MP2 法では、この部分系の MO を用いて部分系 α の中央領域に対応する電子相関エネルギー $E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}$ を下式で算出する。

$$E_{\text{corr}}^{\alpha(2)} = \sum_{i^{\alpha}, j^{\alpha}} \sum_{a^{\alpha}, b^{\alpha}} \sum_{\mu \in S(\alpha)} \frac{C_{\mu i}^{\alpha}(\mu a^{\alpha} | j^{\alpha} b^{\alpha})}{\epsilon_i^{\alpha} + \epsilon_j^{\alpha} - \epsilon_a^{\alpha} - \epsilon_b^{\alpha}} [2(a^{\alpha} i^{\alpha} | b^{\alpha} j^{\alpha}) - (a^{\alpha} j^{\alpha} | b^{\alpha} i^{\alpha})] \quad (1)$$

$E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}$ を全部分系で足し合わせて、全系の電子相関エネルギーと近似する。

$$E_{\text{corr}}^{(2)} = \sum_{\alpha} E_{\text{corr}}^{\alpha(2)} \quad (2)$$

DC 法ではバッファ領域を大きくすることにより、通常法とのエネルギー誤差を系統的に小さくすることができる。しかし、適切なバッファ領域の大きさは系に依存する。本研究では、まず、AO-Laplace MP2 法と Schwarz の不等式に基づき、部分系 α のバッファ領域に存在する原子 B の電子相関エネルギー寄与の上限を、下式により見積もることができることを見いだした。

$$|E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}| \sim \omega_1 \sum_{B \in L(\alpha)} \sum_{\mu \in S(\alpha)} \sum_{\nu \in B} \sum_{\gamma \kappa} |X_{\mu\gamma}^{\alpha}| |Y_{\nu\kappa}^{\alpha}| A_{\mu\nu} [2A_{\kappa\gamma} \max(\mathbf{A})] = \sum_{B \in L(\alpha)} E_B^{\alpha(2)} \quad (3)$$

ここで ω_1 は定数であり、 \mathbf{X} と \mathbf{Y} はエネルギー重み付き密度行列、 $A_{\mu\nu} = |(\mu\nu|\mu\nu)|^{1/2}$ である。DC-MP2 計算におけるバッファ領域の大きさは DC-SCF 計算よりも一般的に小さくて良いことを利用し[5]、上式に基づいて DC-MP2 計算におけるバッファ領域を再構築するスキームを開発した (Fig. 1)。本手法を用いることで、電子相関エネルギーに対して適切なバッファ領域の大きさを自動的に決定することができる。

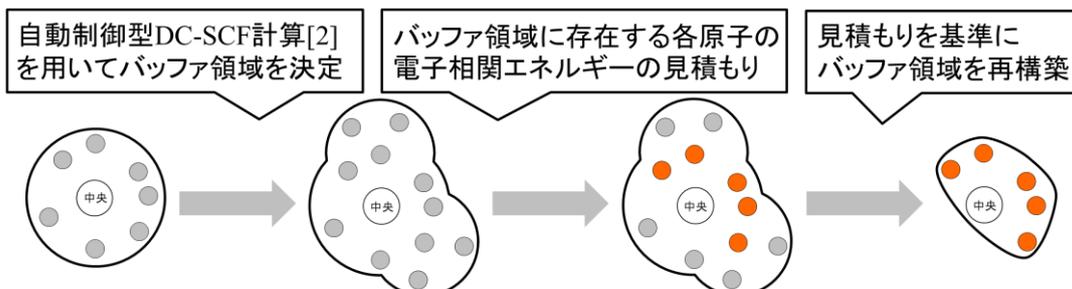


Fig. 1. Automatic determination scheme for DC-MP2 buffer region.

【結果・考察】 水分子 100 個の箱型モデル系に対して本手法を適用し、電子相関エネルギー誤差に対する閾値依存性を調べた (Table 1)。閾値 e_{thresh} を厳しくすることで、1 原子当たりのエネルギー誤差 (Diff.) は系統的に減少している。また、閾値が小さくなるにつれて、各部分系における長軸半径の平均値 $\langle r \rangle$ も増加している。これらの結果から、各部分系がエネルギーに対して適切なバッファ領域を選択していることが確認できた。

次にポリエチレン鎖 (C_nH_{n+2}) を用いて、本手法のスケールリング評価を行った (Fig. 2)。比較として示したのは、通常の MP2 計算における計算時間である。バッファ領域を自動決定した場合であっても、従来の DC-MP2 法と同様に分子サイズに対しほぼ線形の計算時間を達成することが分かった。

Table 1. Dependence of the automated DC-MP2 correlation energy ($E_{\text{corr}}^{(2)}$) and the average major axis radius ($\langle r \rangle$) on the energy threshold (e_{thresh}) in 100 water molecule calculation with 6-31G(d) basis set.

$e_{\text{thresh}}/\mu E_h$	$E_{\text{corr}}^{(2)}/E_h$	(Diff.) $/\mu E_h \cdot \text{atom}^{-1}$	$\langle r \rangle / \text{\AA}$
100.000	-19.099151	(+28.34)	10.27
10.000	-19.102048	(+18.68)	11.20
1.000	-19.103825	(+12.76)	12.09
0.100	-19.104945	(+9.02)	12.82
0.010	-19.105635	(+6.72)	13.56
Standard-MP2	-19.107652		

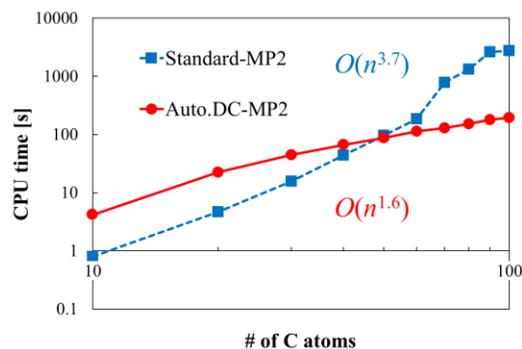


Fig. 2. System-size dependence of the CPU times for standard MP2 and automated DC-MP2 calculations of C_nH_{n+2} .

【参考文献】

- [1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5674.
- [2] M. Kobayashi, T. Fujimori, and T. Taketsugu, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 909.
- [3] M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 147; M. Kobayashi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 250.
- [4] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074103.
- [5] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2227.