

4Pp010

局在化軌道を用いた電子相関理論の開発と応用

(京大院工¹、東大院工²) ○中尾 嘉秀¹、榊 茂好¹、平尾 公彦²

【序】 局在化軌道を用いた電子状態理論は動的電子相関を効率的に取り込むことができるため、大規模な分子系に適用できる理論として興味を持たれている。これは動的電子相関が本来、電子同士の近接という局所的な現象から生じるため、分子全体に広がる軌道よりも局在化軌道の方が記述に適しているためである。実際の計算コストを考えると、canonical 軌道を用いた場合は AO 積分から MO 積分への積分変換に基底関数サイズの 5 乗に依存して計算コストが増大する。局在化軌道を用いた場合は低いコストで積分変換が可能となるが、エネルギーを見積もるためには大きな計算コストを必要とする。そこで、本研究では大規模な分子系への電子状態理論の適用を目指して、局在化軌道を用いた MP2 法とそのプログラムの開発を行うことを目的とする。

【理論】 occupied 軌道は Boys localization 法により得られる orthogonal 軌道を、virtual 軌道として (1)式で示されるように、AO を virtual 空間に射影して得られる non-orthogonal 軌道を用いる。

$$|\phi\rangle = (\mathbf{1} - \mathbf{P})|\chi_{\text{AO}}\rangle \quad (1)$$

積分変換は Fig. 1 にあるように、占有軌道 i に近接する仮想軌道の組 $\{a\}$ に対してのみ、また占有軌道 i と j の組に対しては全て変換を行う。

$$(\mathbf{S}_2)_{ia,i'a'} = \delta_{ii'}S_{aa'} \quad (2) \quad (\mathbf{F}_2)_{ia,i'a'} = F_{ii'}S_{aa'} - \delta_{ii'}F_{aa'} \quad (3)$$

(2)式で定義される \mathbf{S}_2 行列を対角化するユニタリ行列 \mathbf{U}_S を求めて、固有値が小さいベクトルを除去し、規格化する行列 \mathbf{X}_S を求める。次に、(3)式で定義される $\mathbf{F}_2' (= \mathbf{X}_S^\dagger \mathbf{F}_2 \mathbf{X}_S)$ を対角化する行列 \mathbf{X}_F を求めて、固有値が小さいベクトルを除去する。以上の操作により、仮想軌道が持つ線型従属の問題が除去できる。 $\mathbf{X} (= \mathbf{X}_S \mathbf{X}_F)$, $\mathbf{f}_2 (= \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}_2 \mathbf{X})$, $\mathbf{V}' (= \mathbf{X}^\dagger \mathbf{V} \mathbf{X})$ を用いて MP2 の 2 次のエネルギー E_2 は (4)式のようになる。

$$E_2 = \sum_{iajb} V'_{iajb} V'_{iajb} / \{(\mathbf{f}_2)_{ia} + (\mathbf{f}_2)_{jb}\} \quad (4)$$

【計算と結果】 Table 1 に *cis*-retinal, *trans*-retinal, hexahelicene, α -carotene, β -carotene, taxol の局在化軌道を用いた MP2 法の 2 次の摂動エネルギーを記した。基底関数は 6-31G を使い、virtual 軌道は occupied 軌道から 2.0Å 離れた軌道までを含めた。その結果、分子のサイズに依存せず、約 25 個の virtual 軌道を用いるだけで電子相関の約 98%を見積もる。計算時間は taxol で canonical 軌道を用いた場合の 10 分の 1 以下となり、非常に効率

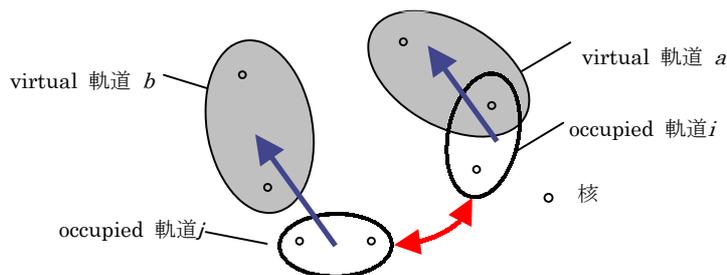


Fig. 1. Occupied orbitals and virtual orbitals.

よく電子相関を取り込むことができる。また、本研究で開発されたプログラムは並列化されており、Table 2 に Taxol を 6-31G(660 基底)、6-311G**(1484 基底)を基底関数として用いた場合の計算時間を示した。積分計算と初めの 2 インデックスの積分変換は完全に並列化されており、使用した CPU 分の性能を発揮している。残りの 2 インデックスの積分変換とエネルギーの評価の際には、ノード間のデータ転送がボトルネックとなって効率が低下する。8 CPU を使った計算では約 6 分の 1 の時間で計算可能である。

Table I. The correlation energies by the localized MP2 method (basis 6-31G).

Molecule	Occ.	K	E(HF)	E ₂ (canonical)	Dom.	E ₂ (localized)
<i>cis</i> -retinal	78	245	-848.11443	-1.92143	23.2	-1.88605(98.2%)
<i>trans</i> -retinal	78	245	-848.12502	-1.91919	23.2	-1.88501(98.2%)
hexahelicene	86	266	-993.58719	-2.25227	26.0	-2.18475(97.0%)
α -carotene	148	472	-1546.60474	-3.59358	23.8	-3.52361(98.1%)
β -carotene	148	472	-1546.61685	-3.59522	23.8	-3.52260(98.0%)
taxol	226	660	-2910.69150	-6.00386	24.2	-5.87186(97.8%)

Occ.: Number of occupied orbitals; K: Number of basis functions; Dom.: Number of domain orbitals per occupied orbital; E₂: The second order correlation energy of MP2.

Table II. Timing in seconds of the parallelized local MP2 calculation (wall clock time). The values in the parentheses denote the number of effective CPUs.

CPUs	Int+Trf12 ^a	Trf34 ^b	Calc E ^c	Total
Taxol (6-31G basis set, 660 basis functions, 164 correlated electrons)				
1	4,729.4	2,564.9	9,881.1	17,219.7
2	2,389.8 (2.0)	1,684.0 (1.5)	5,206.5 (1.9)	9,321.7 (1.8)
4	1,232.1 (3.8)	1,246.8 (2.1)	2,854.5 (3.5)	5,379.5 (3.2)
8	613.3 (7.7)	1,087.7 (2.4)	1,862.7 (5.3)	3,626.8 (4.7)
Taxol (6-311G** basis set, 1,484 basis functions, 164 correlated electrons)				
1	66,777.1	50,096.4	103,702.0	221,249.8
2	33,731.7 (2.0)	27,374.9 (1.8)	56,709.7 (1.8)	118,293.9 (1.9)
4	16,838.8 (4.0)	16,798.0 (3.0)	31,247.7 (3.3)	65,416.7 (3.4)
8	8,469.7 (7.9)	11,761.2 (4.3)	17,475.0 (5.9)	38,342.3 (5.8)

^a Calculations of two-electron repulsion integrals and first half transformation.

^b Calculation of second half transformation.

^c Calculations of solving the \vec{T} vector and evaluating the correlation energy.