

Direct SAC/SAC-CI 法によるエネルギー微分法とポテンシャルエネルギー面

(京大院工) ○福田良一, 中辻 博

【緒言】 SAC/SAC-CI 法は、分子の基底状態及び励起状態、イオン化、電子付加状態等の様々な電子状態を高精度に記述できる電子相関理論である。さらに、SAC/SAC-CI 法が適用可能な全ての電子状態に対し、エネルギーの解析的微分法が開発されており、分子構造の最適化や、反応のポテンシャル面の研究等が行われている。最近では、分子軌道計算プログラム Gaussian 03 により一般に公開され、広く利用可能な状況になっている。現在我々は、SAC/SAC-CI 法のダイレクトアルゴリズムの開発を行っている。この方法により、特に unlinked 項の計算法が改善され、計算精度の向上と計算の効率化がなされる。今回は、ダイレクトアルゴリズムを SAC/SAC-CI エネルギーの解析的微分法に適用し、Gaussian 03 と統合したプログラム開発を行った。

【理論的背景】ダイレクトアルゴリズムは、配置間相互作用法 (CI) やクラスター展開法 (CC) のモダンな計算アルゴリズムあり、ハミルトニアン行列をあらわに作らず、分子積分と繰り返し解法の係数ベクトルから、次回の繰り返しに必要な量 (sigma-vector) を直接計算する方法である。また、現在の SAC/SAC-CI プログラム (Gaussian 03 版) では、電子相関を記述する 2 電子励起演算子のうち、エネルギーに対する 2 次摂動の寄与がある閾値以上である演算子のみを計算に含めるといふ、励起演算子の摂動選択を採用している。この方法により、SAC/SAC-CI 法は、計算精度と系の大きさに対する要求に幅広く対応可能となり、これまで、小分子の高精度理論スペクトロスコーピーから、光合成細菌の生物量子化学まで、様々な系に広く応用されている。

SAC/SAC-CI 法のダイレクトアルゴリズムでは、疎行列・ベクトルの線形代数計算を応用し、励起演算子の摂動選択法と、ダイレクト化による計算の効率化を両立させている。これまでの、SAC/SAC-CI プログラム (No-direct 法) では、特に unlinked 項の計算効率が非常に悪く、値が小さいと予測される項の切捨てを行っていたが、ダイレクトアルゴリズムでは、このような切捨てを導入せずに、計算効率の向上が行われた。

【エネルギー微分法】 SAC(及び SAC-CI)エネルギーの微分は以下のように表現できる。

$$\frac{\partial E_{\text{SAC}}}{\partial \alpha} = \sum_{pq}^{\text{MO}} \gamma_{pq}^{\text{SAC}} \frac{\partial f_{pq}}{\partial \alpha} + \sum_{pqrs}^{\text{MO}} \Gamma_{pqrs}^{\text{SAC}} \frac{\partial (pq|rs)}{\partial \alpha} \quad (1)$$

ここで、 γ 及び Γ はそれぞれ 1 電子及び 2 電子 effective density matrix(EDM)であり、SAC/SAC-CI 係数と、エネルギーの微分法より導かれる方程式の解である Z-vector より構成される。

$$\Gamma_{pqrs}^{\text{SAC}} = \sum_I^{\text{Conf.}} \left(1 + \sum_{JK}^{\text{Conf.}} Z_K^{\text{SAC}} S_{KJ} C_J \right) C_I G_{pqrs}^{0I} - \sum_I^{\text{Conf.}} Z_I^{\text{SAC}} G_{pqrs}^{0I} - \sum_{KI}^{\text{Conf.}} Z_k^{\text{SAC}} C_I \left(G_{pqrs}^{KI} - \frac{1}{2} \sum_J^{\text{Conf.}} C_J G_{pqrs}^{KIJ} \right) \quad (2)$$

G はカップリング係数で、 C, Z が SAC-及び Z-vector である。このように、予めカップリング係数を求めておけば、EDM の計算の主要部分は、 C と Z からなる行列・行列積の線形代数に集約される。励起演算子の摂動選択法を用いた場合、これらは疎行列となり、結果 EDM の計算は、疎行列の線形代数計算となる。我々が開発したダイレクトアルゴリズムを利用すれば、カップリング係数は既知であり、EDM は、sigma-vector 計算における行列積のインデックス

の積算順序を変えることで計算でき、摂動選択法を用いた場合にも、SAC/SAC-CI法のEDMの計算を効率良く行うことが出来る。

【結果】ここでは、SACエネルギーの微分法を用いた基底状態の応用例を示す。SAC-CIのエネルギー微分法による励起状態への応用については当日報告する。

Table 1にHCF分子の分光定数の計算結果を示す。(Gaussian 03 test 689) D95(d)基底関数を用い、計算にはItanium 2 workstationを用いた。Harmonic frequencyはエネルギーの解析的・一次微分に対する数値微分により計算された。DirectとNo-directの差は、unlinked termの切捨てに起因するが、その差は無視し得る程度であった。一方、計算時間はdirect法により約3.8倍に加速された。構造最適化や、数値的二次微分の計算では、多くの構造での計算を繰り返す必要があるため、この程度の小分子系でも計算時間の短縮は顕著である。

	SAC		Exptl
	Direct	No-direct	
Structural parameters			
R_{CF} (Å)	1.329	1.327	1.305
R_{HC} (Å)	1.127	1.125	1.138
$\angle HCF$ (degree)	102.9	103.1	103.1
Harmonic frequencies (cm ⁻¹)			
CF bond	1247	1223	
Bend	1464	1499	1403
CH bond	2883	2905	
CPU time	11m28s	43m53s	

Table 2にFree-base porphinの基底状態のSACによる構造最適化1ステップの計算時間を示す。D95基底関数を用い、D_{2h}空間対称性を用いた。摂動選択のしきい値にはLevel 1(1.0E-5)とLevel 2(5.0E-6)を用い比較した。DirectとNo-directの最適化構造の差は、結合長0.01 Å以下であった。この系では、SAC方程式を解くステップで、direct法はno-directより時間がかかっているが、SAC EDMの計算は、direct法により加速されており、全体として計算の加速が達成された。

また、計算時間の大部分がEDMのMO基底からAO基底への変換であり、このステップの加速が今後の課題である。direct法による加速は、unlinked termの計算に多くの時間を要する対称性の低い大次元の分子系や、励起状態のエネルギー微分の計算ではさらに顕著になると期待される。こうした系への応用例については、当日発表予定である。

Dimension	Level 1		Level 2	
	27337		68141	
	Direct	No-direct	Direct	No-direct
CPU time				
SCF	1m39s	1m39s	1m39s	1m39s
Int. transformation	7m28s	7m28s	7m28s	7m28s
SAC	16m7s	11m38	40m56	35m10s
EDM	45m41s	58m20s	51m40	67m43s
CPHF etc.	2m21s	2m21s	2m21s	2m21s
Total	73m16s	81m6s	104m4s	114m21s