

Dual-level 密度汎関数法の開発

(東大院工) 中嶋隆人, 平尾公彦

緒言

新しい機能や特性の発現を目指して、近年、科学者の取り扱う物質は周期表の幅広い種類の元素を含む大規模な分子系へと拡がりをみせている。科学で取り扱う物質の多様化・大規模化に伴い、理論化学も科学的に興味のある多彩な系に対し、積極的に貢献すべきである。しかしながら、従来の分子理論は必ずしも有効であるとはいえない。従来の分子理論を越えた新しい分子理論 - 次世代分子理論 - が必要である。われわれが目標としている「次世代分子理論」は、幅広い種類の元素を含む大規模な物質を高精度に取り扱える分子理論である。コンピュータ技術の急速な進歩は、高精度で大規模な量子化学計算を量的に現実的なものにしようとしている。そのためにも、理論自体の質的なブレークスルーを達成せねばならない。

大規模分子系を取り扱うための量子化学的手法として、これまでにいくつかの方法が提案されている。これらの方法は大きくわけて 2 種類に分類することができる。ひとつは「高速計算法」とよばれる方法で、もうひとつは「領域分割法」とよぶ方法である。「高速計算法」は、分子系全体に対して計算コストを減らして高速計算を実現する方法である。この方法では、高速で信頼性の高い計算は、ある仮定や近似のもとに実現される。ここでキーとなるのは、局所性や疎の性質になってくる。「領域分割法」は、異なったレベルの理論を分子系の異なった部分に適用する方法であり、代表的な方法として ONIOM 法や QM/MM 法があげられる。

われわれはこれまでに、SCF レベルの高速計算法として、種類の補助基底法 (Pseudospectral 法, Gaussian auxiliary plane-wave 法, Gaussian and finite-element Coulomb (GFC) 法) を提案してきた。例えば、GFC 法は Coulomb ポテンシャルを Gauss 型と有限要素の補助基底の線形結合で展開し、その係数を Poisson 方程式から決定する。Coulomb 積分や波動関数は Gauss 型基底で表現する。これにより、精度を落とすことなく、系のサイズの増加に対しスケラブルに計算可能な分子計算が実現できる。また、電子相関を考慮するための post-HF レベルの高速計算法として、RI 近似を用いた局在化 Laplace 変換 MP2 法 (RILL-MP2 法) という大規模系 MP2 法を開発している。

最近、われわれは、dual-level 密度汎関数法 (DFT) とよぶ DFT 計算の新しい近似理論を開発した。この方法は、電子密度を分割する「領域分割法」としてとらえることができる。本講演では、この dual-level DFT を中心に話を予定である。

Dual-level 密度汎関数法

Kohn-Sham (KS) DFT は、適度な精度と効率性をもっていて、基底状態における大規模な分子の

電子状態計算に現在もっともよく用いられている方法である。しかしながら、従来の DFT では SCF の手続きが必要であるため、大規模な分子系に対してはその SCF 回数が計算コストを増加させる原因となる。

dual-level DFT は、計算時間を要する SCF の手続きを避ける、DFT 計算に対する新しい近似理論である。この方法では、まず、2 組の基底関数と交換相関汎関数の組を決定しておく。ひとつは最終的なエネルギー計算に使用する高レベルセット (例: B3LYP/6-31++G**) で、もうひとつは高レベルセットよりも低いコストで計算ができる低レベルセット (例: LDA/6-31G) である。dual-level DFT の目的は、高レベル・高コストのセットを用いた従来の SCF 計算の結果を、低レベル・低コストのセットを用いて、SCF 計算をせずに精度を落とすことなく再現することにある。dual-level DFT では、最終的なエネルギー計算の際に SCF を行わないかわりに、低レベルセットを用いた DFT 計算により、全系の電子密度を決定しておく。得られた電子密度を用いて、参照となる KS エネルギーを計算する。高レベルセットの効果は、参照 KS エネルギーに対して摂動として補正する。

dual-level DFT は、全電子密度が低レベルの基底関数と交換相関汎関数の組を使って十分正しく表現できるというアイデアに基づいている。高レベルセットで SCF 計算を行わないので、大幅な高速計算が実現できる。また、得られる結果は SCF に基づいた DFT の結果と遜色がない。

ここでは、DNA 基間の相互作用エネルギーの計算に dual-level DFT を適用した結果を紹介する。高レベルセットに B3LYP (hybrid DFT)/6-31G** を用い、低レベルセットとしては、SVWN (LDA)/6-31G を用いている。表では、この dual-level DFT の結果を B3LYP:SVWN として示してある。また、比較のために self-consistent な計算結果も示してある。

Table. Calculated total energies (a.u.) for DNA bases and interaction energies (kcal/mol) between two DNA bases.

	B3LYP/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G	SVWN/ 6-31G	B3LYP: SVWN
Cytosine-guanine pair				
Cytosine	-394.7170	-394.5888	-391.5696	-394.7204
Guanine	-542.2618	-542.0766	-537.9595	-542.2675
Cytosine-guanine Interaction energy	-937.0284 31.1	-936.7218 35.4	-929.6077 49.3	-937.0374 31.1
Adenine-thymine pair				
Adenine	-467.0603	-466.8967	-463.2617	-467.0635
Thymine	-453.8940	-453.7501	-450.3102	-453.8996
Adenine-thymine Interaction energy	-920.9806 16.5	-920.6786 19.9	-913.6204 30.4	-920.9894 16.5

dual-level DFT は、分極関数を含んだ self-consistent B3LYP (B3LYP/6-31G**) の結果をよく再現し、分極関数を含まない self-consistent SVWN (SVWN/6-31G) の結果を大きく改善していることがわかる。