

## 高精度 Ab initio Elongation 法の開発とその応用

(九大院・総理工<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) 青木 百合子<sup>1, 2</sup>, Gu Feng Long<sup>1</sup>

**【序】** 高分子の重合反応をシミュレーションしながら超効率的かつ超高精度で電子状態計算ができるよう開発してきた Elongation 法を *ab initio* 法のレベルで完成させた。本方法に、原子・分子のレベルでの機能性高分子材料の分子設計のための導電性、磁性、非線形光学現象等に関する量子化学的機能・物性解析方法を Elongation 法と組み合わせ、機能性高分子の分子設計統合システムの構築を目指す。

**【方法】** Elongation<sup>1)</sup> 法とは、小さなオリゴマーを出発クラスターとして、高分子の重合反応を追跡するようにしてセグメントを順次付加させながら、高分子鎖の電子状態を求めていく方法である。本方法では、クラスター側の分子軌道を付加するセグメントから離れた局在化軌道(Frozen LMO)とセグメントに近い局在化軌道(Active LMO)に分け、セグメントは、Active LMOとのみ相互作用させる。よって、高分子鎖にセグメントを付加させる度に、高分子鎖側の反応末端と付加するセグメントの間の局所的な相互作用のみを取り扱うため、全系をまともに扱う従来の計算に比べて、極めて効率よく電子状態を求めることができる。Frozen LMO は、セグメントとの相互作用がある閾値以下になったら計算からはずすようにしているため、計算精度を落とすことなく、正確にかつ効率的に高分子鎖の電子状態を合成していくことができる。しかも遠距離クーロン相互作用は評価されているので、極めて高精度で計算できること、どのようなランダム系に対しても適用可能であることが特徴である。

半経験的(AM1, PM3, MNDO法)および非経験的分子軌道法のレベルでRHF, UHF, ROHF法全てに対して本方法を確立し、AO-Cut法の導入によるLinear SCF Scaling法、エネルギー勾配法による構造最適化法など全ての組み込みは完了し、GAMESSにて公開された。さらに密度汎関数法、電子相関効果の導入について、引き続き展開させているところである。本方法により、例えばカラーゲン三重ヘリックスに適用したところ、全系に対する従来の計算方法との誤差は、 $10^{-9}$  a.u./atom となり、ほぼ完全な一致を示している。

今回、本方法によって周波数 依存の超分極率を得るために、Coupled Perturbed Hartree-Fock 法による超分極率の計算アルゴリズムを領域軌道基底で開発し、Elongation 法に組み込んだ。局在化軌道ベースでTime-dependent Hartree-Fock 方程式を解く全く新しい理論的手法であり、本課題に限らず一般的に応用可能な方法であるため、今まで困難を極めていた巨大系への電子相関効果導入に新しい展開をもたらす方法と期待できる。方法論の概略は以下のとおりである。

外場のない状態での領域局在化軌道の局在化スキームは、対称直交化後の直交 AO (OAO) を基底とした密度行列は、変換行列を  $X$  とすると  $D^{(0)OAO} = XD^{(0)AO}X^\dagger$  で表される。領域軌道の作成は2段階で行い、

最初の段階は、領域 A に関する直交サブ密度行列  $D^{(0)OAO}(A)$  と領域 B に関する直交サブ密度行列  $D^{(0)OAO}(B)$  をそれぞれ対角化する ( $T^{(0)A^\dagger} D^{(0)OAO}(A) T^{(0)A} = \lambda^{(0)A}$ 、 $T^{(0)B^\dagger} D^{(0)OAO}(B) T^{(0)B} = \lambda^{(0)B}$ )、

次に、それぞれから得られた変換行列  $T^{(0)A}$ 、 $T^{(0)B}$  より定義した T 行列  $T^{(0)} = T^{(0)A} \oplus T^{(0)B}$  から、領域 (RO) 軌道基底の密度行列  $D^{(0)RO} = T^{(0)\dagger} D^{(0)OAO} T^{(0)}$  を作成する。ROs から CMOs への変換行列は

レベル	Normal HF-ELG.	HF-ELG. AO-Cut/qmm	HF-ELG. 構造最適化	電子相関効果		
				T D-HF	MP2	CI
半経験						
RHF					進行中	
UHF					進行中	
ROHF					進行中	
DFT		進行中				

Elongation法の誤差 ( $10^{-8}$  a.u./atom) (三重らせんヘリックスカラーゲン)

Number of added units	STO-3G (in a. u.)	6-31G (in a. u.)
1	$1.92 \times 10^{-9}$	$19.91 \times 10^{-9}$
2	$4.58 \times 10^{-9}$	$11.42 \times 10^{-9}$
3	$7.18 \times 10^{-9}$	$18.97 \times 10^{-9}$
4	$9.55 \times 10^{-9}$	$34.77 \times 10^{-9}$
5	$11.32 \times 10^{-9}$	$45.12 \times 10^{-9}$

M. Makowski, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki. *J. Comput. Chem.*, in press, 2006

$C_{RO}^{(0)CMO} = T^{(0)\dagger} X C_{AO}^{(0)CMO}$  となる。次の段階では、可能な限り局在性を保つような形で  $D^{(0)RO}$  の占有ブロックと非占有ブロック間をユニタリー変換し、得られる新しい領域局在化軌道(RLMO)基底の密度行列  $D^{(0)RLMO}$  の NON-ZERO 項のみが2となる対角行列となるようにする。その変換行列を  $\zeta^{(0)}$  とすると、CMO と RLMO の関係は  $C_{RLMO}^{(0)CMO} = \zeta^{(0)\dagger} T^{(0)\dagger} X C_{AO}^{(0)CMO}$  となり、元の AO 基底であらわすと、最終的な RLMOs は  $C_{AO}^{(0)RLMO} = X^{-1} T^{(0)} \zeta^{(0)}$  で与えられる。

次に、時間依存の電場  $E(\mathbf{r}, t)$  によって摂動を受けた系に対しては、まず time-dependent Hartree-Fock 方程式を解くために、静電場のもとで摂動展開

$$D^{AO} = D^{(0)AO} + ED^{(1)AO} + E^2 D^{(2)AO} + \dots \quad T^A = T^{(0)A} + ET^{(1)A} + E^2 T^{(2)A} + \dots$$

$$\lambda^A = \lambda^{(0)A} + E\lambda^{(1)A} + E^2 \lambda^{(2)A} + \dots \quad \zeta = \zeta^{(0)} + E\zeta^{(1)} + E^2 \zeta^{(2)} + \dots$$

を行うと、摂動項として以下が誘導される。

$$\eta_{ij}^{(1)A} = \frac{g_{ij}^{(1)A}}{\lambda_j^{(0)A} - \lambda_i^{(0)A}} \quad \text{ここで、} T^{(1)A} = T^{(0)A} \eta^{(1)A}, \quad g^{(1)A} = T^{(0)A\dagger} D^{(1)OAO}(A) T^{(0)A}$$

$$g_{ij}^{(1)} = \frac{q_{ij}^{(1)}}{\phi_j^{(0)} - \phi_i^{(0)}} \quad \text{ここで、} \zeta^{(1)} = \zeta^{(0)} g^{(1)}, \quad q^{(1)} = \zeta^{(0)\dagger} D^{(1)RO} \zeta^{(0)}$$

最終的に、摂動系の領域局在化軌道は、AO基底で  $C_{AO}^{(1)RLMO} = X^{-1} T^{(1)} \zeta^{(0)} + X^{-1} T^{(0)} \zeta^{(1)}$  によって与えられる。Coupled Perturbed Hartree-Fock(CPHF)方程式を解いた結果、Active Spaceに対する一次の密度行列および分極率( )は、それぞれ

$$D_{AO}^{(1)AO}(A+B+M) = D_{AO}^{(1)AO}(A) \oplus D_{AO}^{(1)AO}(B+M)$$

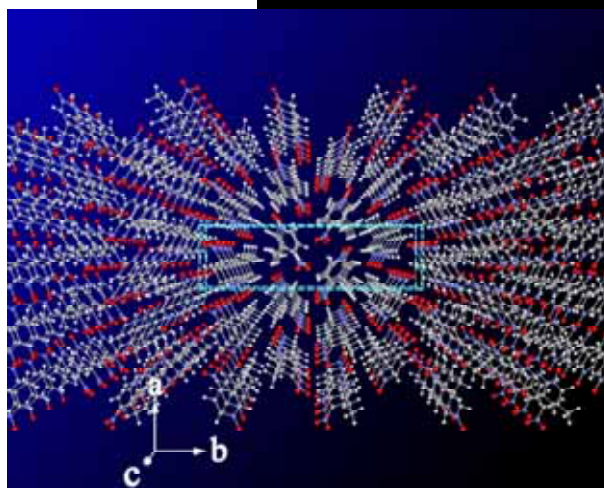
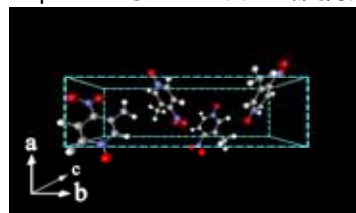
$$\alpha = -\text{Tr}[H_{AO}^{AO}(A+B+M) D_{AO}^{(1)AO}(A+B+M)]$$

で与えられる。

#### 【結果】

これらのTime-dependent Hartree-Fock 法による定式化をElongation法に組み込み(ELG-TDHF)、従来のダイレクトに全系を扱う方法とほぼ完全一致を見ることができた。右下表には、POM結晶系における、それぞれの結晶軸に対する について、既に従来法との良好な一致が確認されているFinite-Field法(ELF-FF法)と、Time-dependent Hartree-Fock法(ELG-TDHF)による比較を示すが、一致は極めて良好である。

参考文献： [1] A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, J. Chem. Phys., **95**, 5419 (1991); F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, J. Chem. Phys., **121**, 10385 (2004); 特開 2006-092421, 青木他; 特開 2006-089435, 青木他; PCT/JP2005/016767, 青木他; M. Makowski, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, J. Comp. Chem., in press, 2006.



	Method	$\alpha_{aa}$	$\alpha_{bb}$	$\alpha_{cc}$
Along a axis	ELG-FF	974	1202	768
	ELG-TDHF	973	1202	768
Along b axis	ELG-FF	918	1336	718
	ELG-TDHF	918	1320	718
Along c axis	ELG-FF	929	1079	841
	ELG-TDHF	928	1079	835