

分割統治電子相関計算に対する誤差の自動制御化

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}

【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ため、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フラグメント分割型電子状態計算法では、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、電子相関を含む DC-MP2 計算[3]に対し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 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 $E_{\text{corr}}^{\alpha(2)}$ を算出する。そして、これを足し合わせることで、全系の電子相関エネルギーと近似する。

本研究では、原子軌道 (AO) に基づく Laplace MP2 法[4]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よいことを利用し[5]、上式に基づいてバッファ領域を再構築する手法を開発した (Fig. 1)。

【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。

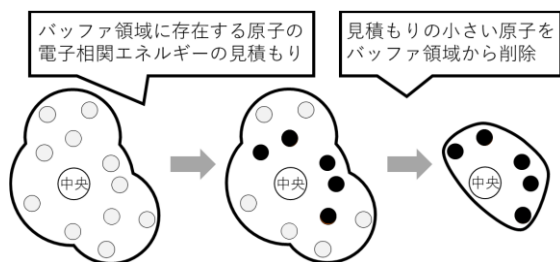


Fig. 1. Automatic determination scheme of buffer region.

Table 1. Dependence of the automated DC-MP2 correlation energy 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.

$e_{\text{thresh}}/\mu E_h$	Energy / 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		

【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. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074103.
- [4] M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 147; M. Kobayashi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *420*, 250.
- [5] M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2227.