

【緒言】

MP2 法をはじめとする post-HF 計算は、van der Waals 力のような弱い相互作用を見積もることができるなどの利点から、DFT が主流となってきた現在でも広いニーズがある。しかし形式的な計算コストが最低でも基底関数の数 N に対して $O(N^3)$ と高いため、様々な高速計算法、 $O(N)$ 法が開発されてきた。これまでの方法は、電子相関計算部分だけの高速化を目指したものが多く、前段階である HF 計算も同時に $O(N)$ にする手法はわずかである。当研究室では、Yang ら[1]の提案した divide-and-conquer (DC) 法に基づく HF 計算の実装とアセスメントを行ってきた[2]。本講演では、大規模系の post-HF 計算、特に MP2 計算を可能とするために、DC 法に基づいた高速計算法として、DC-DM MP2 法[3]と DC-MP2 法[4]の二つを開発したので報告する。ここでは DC-MP2 法について述べる。

【DC-MP2 法】

電子相関エネルギーの効率的な計算法として、従来から local correlation 法が知られている。Local correlation 法では、動的な電子相関は局所的に取り込むことができると考え、局在化軌道を用いて励起配置の選択を行っている。DC 法による HF 計算では、全体の密度行列の他に部分系の軌道と軌道エネルギーが求められる。そこで、局所的に相関エネルギーを計算してもよいことを利用して、部分系の軌道を用いて部分系の相関エネルギーを求めることを考える。電子相関エネルギーは占有軌道 i, j 、非占有軌道 a, b と有効二電子励起係数 \tilde{t}_{ijab} を用いて以下のように計算できる。

$$E_{\text{corr}} = \sum_{i,j} \sum_{a,b}^{\text{occ, vir}} \langle ij|ab \rangle [2\tilde{t}_{ijab} - \tilde{t}_{ijba}] \quad (1)$$

例えば MP2 法では、有効二電子励起係数 \tilde{t}_{ijab} は以下のように計算される。

$$\tilde{t}_{ijab} = -\frac{\langle ab|ij \rangle}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2)$$

当研究室で開発したエネルギー密度解析(EDA)[5]を相関エネルギーにも適用して、以下のように原子 A の相関エネルギー密度を定義する。

$$E_{\text{corr}}^A = \sum_{i,j} \sum_{a,b}^{\text{occ, vir}} \left(w_{\text{occ}} \sum_{\mu \in A} C_{\mu i} \langle \mu j|ab \rangle + w_{\text{vir}} \sum_{\nu \in A} C_{\nu a} \langle ij|\nu b \rangle \right) [2\tilde{t}_{ijab} - \tilde{t}_{ijba}] \quad (3)$$

ここで w_{occ} と w_{vir} は相関エネルギーに対する占有軌道と非占有軌道の重みを決めるパラメータである。DC-MP2 法では、(3)式に現れる分子軌道と有効二電子励起係数を部分系の軌道を用いて計算し、部分系の相関エネルギーを求める。部分系の軌道は、部分系自身の他、周辺のバッファ領域を含むため、環境の効果を取り込むこともできている。バッファの大きさとパラメータ w_{occ} 、 w_{vir} を変えて α -ヘリックス型のグリシンペプチドの DC-MP2 計算を行ったときの相関エネルギーの誤差を図に示す。バッファを大きくすると誤差は 0 に収束していくことが分かる。また、 $w_{\text{occ}} = 1$ 、すなわち占有軌道のみで分割を行ったものの方が誤差が小さいことがわかる。これは、MP2 法で取り込まれる動的電子相関が持つ電子衝突の local な描像を反映したものと考えられる。

- [1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991); W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).
 [2] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, in press.
 [3] M. Kobayashi, T. Akama, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **125**, 204106 (2006).
 [4] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, submitted.
 [5] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

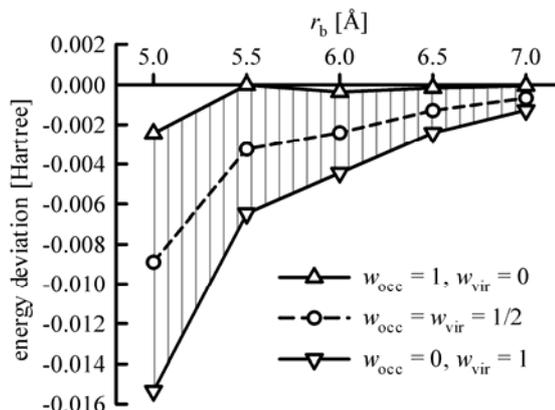


Fig. Buffer-size dependence of DC-MP2 correlation energy deviations (in Hartree) of α -helix glycine peptides (gly)₁₀ (6-31G).