

「超効率的な高分子物性機能計算システムの開発」

九州大学大学院、総合理工学研究院、青木百合子

1. 研究概要

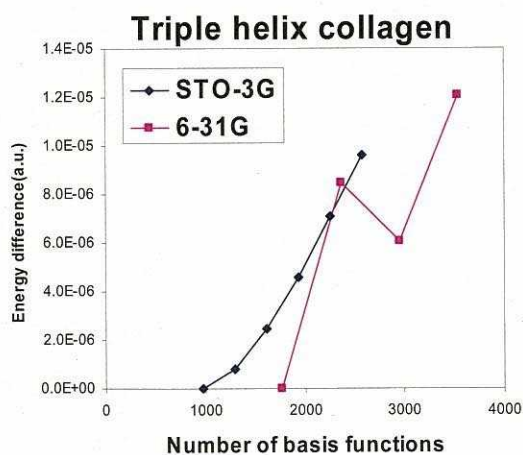
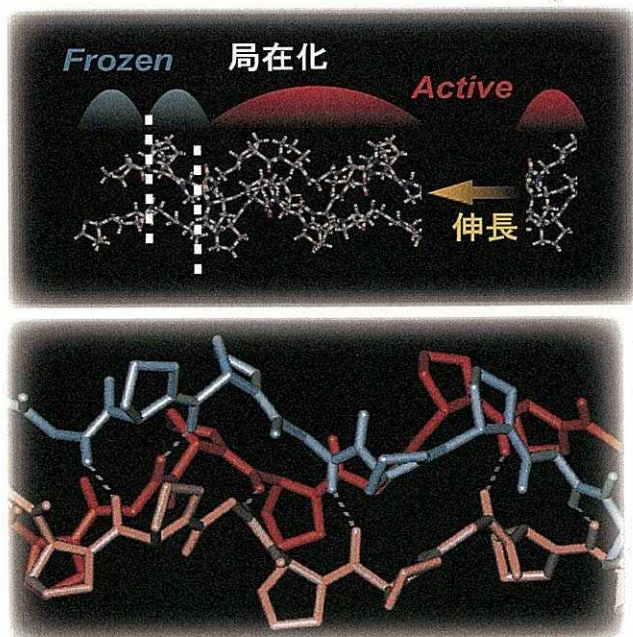
巨大系に対する電子状態を効率よく求めるためのElongation法にFinite Field法および周波数 $\omega$ 依存の超分極率を得るためのTime-dependent Hartree-Fock法による超分極率の計算アルゴリズムを局在化軌道基底で開発する。さらに電子相関効果を導入するためのLocal MP2法を組み込むとともに、遠距離クーロン相互作用の高速化をはかるためにQFMM法を導入し、より高精度オーダーN電子状態計算法および機能設計法を構築する。

2. 研究実施内容（研究目的、方法、進捗状況、今後の予定などを記述）

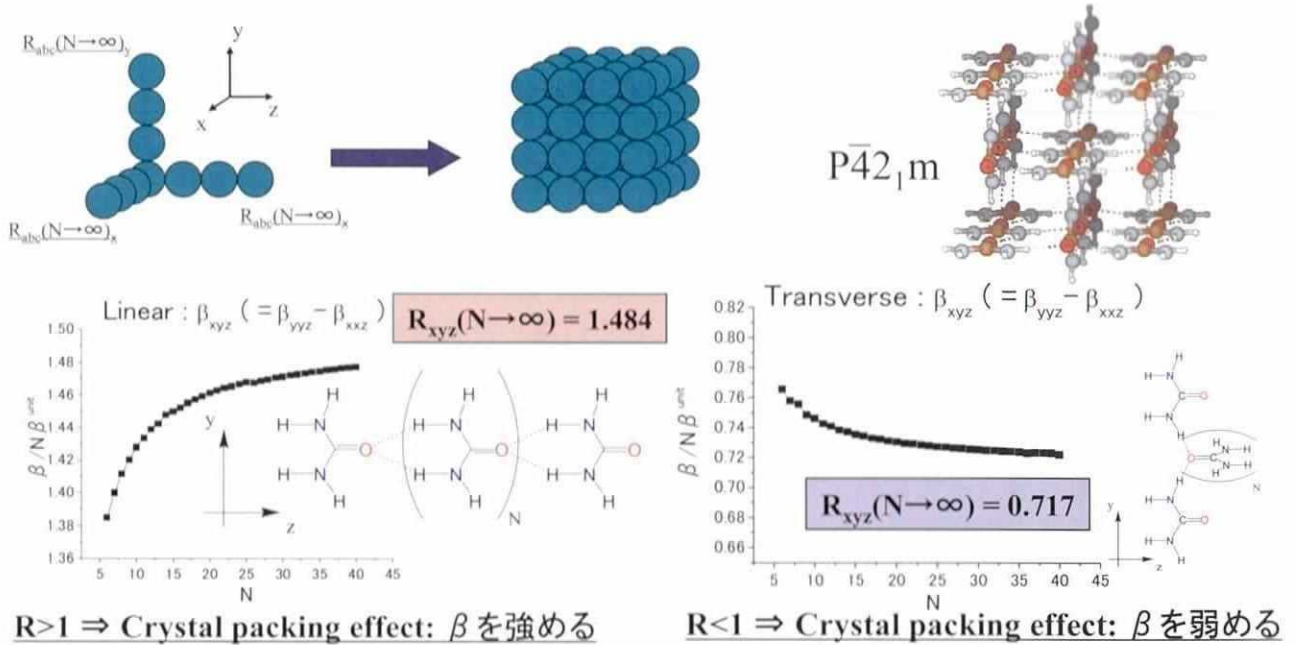
領域軌道基底の摂動展開法を確立する。本方法により、Time-dependent Hartree-Fock法とLocal MP2法の両方をElongation法に導入することができる。これにより、周波数依存超分極率の計算と電子相関効果の両方の導入が可能となる。また、現在は遠距離クーロン相互作用をダイレクトに計算しているが、さらに効率化を図るため多極子展開であるQFMM法を導入し、誤差が $\mu$  Hartreeという高精度を保ったままのオーダーN法を目指している。

Elongation法の巨大系への応用

本領域局在化法を用いた計算として三重ヘリックスコラーゲン10(Pro-Pro-Gly)<sub>3</sub>への適用例を示す。まず適当なサイズを計算しておき、三重螺旋のまま定義したフラグメントを次々付加していく。STO-3G基底と6-31G基底の場合、全エネルギーの誤差(a. u.)を基底数に対してグラフに示すが、両方とも $10^{-5}$  a. u. 以下の誤差で一致している。誤差は全系のものを示しているが、ユニット当たりでは一定になる。6-31G基底でのスムーズではない挙動は $10^{-6}$  a. u. 程度の微小誤差でありSCFの収束の問題だと思われるが、現在再計算している。



一方、三次元結晶としてUrea結晶の超分極率  $\beta$  のElongation法による結果をMultiplicative schemeによってもとめ、実験値との比較を行う。x, y, z各方向に伸長させてCrystal packing ratio  $R_{abc}$  を計算する。ここで、 $R_{abc} = \beta_{abc}/N\beta_{abc}^{unit}$ 。以下に、Urea結晶におけるLinear方向とTransverse方向のpacking ratioから得られる  $\beta_{xyz}$  を実験値との比較で示す。



### 実験測定値との比較

$$R_{xyz}(N \rightarrow \infty) = R_{abc}(N \rightarrow \infty)_{linear} \times R_{abc}(N \rightarrow \infty)_{transverse}^2 = 1.484 \times 0.717^2 = 0.762 \quad \text{実験値 } -3.4 \times 10^{-9} \text{esu (Halbout et al.)}^1$$

$$\beta_{xyz}^{eff} = -62.44 \text{ a.u.} \times 0.762 = -47.58 \text{ a.u.}$$

$$\chi_{xyz}^{(2)} = \mathcal{N} \times \beta_{xyz}^{eff} = 6.84 \times 10^{21} \text{cm}^{-3} \times -0.412 \times 10^{-30} \text{esu} = -2.82 \times 10^{-9} \text{esu} \quad (1 \text{ a.u.} = 8.657 \times 10^{-33} \text{esu}) \quad \text{誤差 } -17.1\%$$

電子相関(MP2)による補正<sup>2</sup>

$$\chi_{xyz}^{(2)MP2} = \chi_{xyz}^{(2)HF} \times \frac{\beta_{xyz}^{MP2}}{\beta_{xyz}^{HF}} = -2.82 \times 10^{-9} \text{esu} \times \frac{-69.69}{-62.44} = -3.14 \times 10^{-9} \text{esu} \quad \text{誤差 } -7.6\%$$

<sup>1</sup> Halbout, J. M. et al, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecular and Crystals*; Vol. 1, p 385-404.

<sup>2</sup> Castet, F.; Champagne, B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1366.

### Elongation法の領域局在化スキームによる摂動論への展開

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  $D^{(0)OAO} = X D^{(0)AO} X^\dagger$  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。

$$T^{(0)A\dagger} D^{(0)OAO}(A) T^{(0)A} = \lambda^{(0)A} \quad T^{(0)B\dagger} D^{(0)OAO}(B) T^{(0)B} = \lambda^{(0)B}$$

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  $C_{RO}^{(0)CMO} = T^{(0)\dagger} X C_{AO}^{(0)CMO}$  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  $E(\omega, t)$  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を行う。

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

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

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

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

ここで  $T^{(1)A}$  を  $T^{(1)A} = T^{(0)A} \eta^{(1)A}$  と表現すると  $\lambda^{(0)A} \eta^{(1)A} + g^{(1)A} + \eta^{(1)A\dagger} \lambda^{(0)A} = \lambda^{(1)A}$  と書くことができる ( $g^{(1)A} = T^{(0)A\dagger} D^{(1)OAO}(A) T^{(0)A}$ )。  $\eta^{(1)A}$  のブロック対角行列はゼロであるが、非ブロック対角行列は以下で与えられる。

$$\eta_{ij}^{(1)A} = \frac{g_{ij}^{(1)A}}{\lambda_j^{(0)A} - \lambda_i^{(0)A}}$$

$T^{(1)B}$  行列も同様にして計算すると、  $T^{(1)}$  行列は非摂動系と同様に  $T^{(1)} = T^{(1)A} \oplus T^{(1)B}$  で与えられ、RO基底の一次密度行列は  $D^{(1)RO} = T^{(0)\dagger} D^{(0)OAO} T^{(1)} + T^{(0)\dagger} D^{(1)OAO} T^{(0)} + T^{(1)\dagger} D^{(0)OAO} T^{(0)}$  となる。

field-dependent RO密度行列を対角化し  $\zeta^{(1)} = \zeta^{(0)} g^{(1)}$  および  $q^{(1)} = \zeta^{(0)\dagger} D^{(1)RO} \zeta^{(0)}$  とおくと

$$g_{ij}^{(1)} = \frac{q_{ij}^{(1)}}{\phi_j^{(0)} - \phi_i^{(0)}}$$

で与えられる。ここで、固有値の差  $\phi_j^{(0)} - \phi_i^{(0)}$  は + or - 2である。最終的に、摂動系のRLMO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。本方法は、既に簡単な系に適用して方法論的に間違いのないことを確認済みであり、摂動の高次項に対しても、周波数依存場に対しても共通する一般的な方法となると期待できる。

実際には以下の摂動系に対するCoupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF) 方程式を解く。

$$F^{(1)} C^{(0)} + F^{(0)} C^{(1)} = C^{(1)} \epsilon^{(0)} + C^{(0)} \epsilon^{(1)}$$

ここで、Fock行列の摂動項は

$$\begin{aligned} & F^{(1) LMO-AO} (B+M) \\ &= C^{(0) LMO-AO} (B+M)^\dagger F^{(1) AO} (A+B+M) C^{(0) LMO-A} (B+M) \\ &+ C^{(1) LMO-AO} (B+M)^\dagger F^{(0) AO} (A+B+M) C^{(0) LMO-A} (B+M) \\ &+ C^{(0) LMO-AO} (B+M)^\dagger F^{(0) AO} (A+B+M) C^{(1) LMO-A} (B+M) \end{aligned}$$

で与えられる。

最終的に、Active Spaceに対して一次の密度行列を以下の式

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

で得ることができ、これより分極率 ( $\alpha$ ) が

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

で与えられる。これにより (H2O) クラスタに対してテスト計算を行い、従来のダイレクトに全系を扱う方法 (CVL-TDHF) とほぼ完全な一致を見ることができた。以下、出発クラスターが5個のとき (左) と10個のとき (右) の、6-31G基底による  $\alpha$  の比較表である。

HF/6-31G	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	HF/6-31G	$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$
CVL-TDHF	8.4590	32.3614	-5.6998	CVL-TDHF	15.5076	59.3705	-10.2997
ELG-TDHF (Nst=5)	8.4593	32.3616	-5.6980	ELG-TDHF (Nst=10)	15.5076	59.3703	-10.2996

### Elongation法における遠距離クーロンエネルギーの多極子展開によるさらなる高速化

現段階では、SCFはLinear scalingであるが、最後に全エネルギーを計算する段階で、全系のクーロンエネルギーを計算する必要があるため、この部分により、オーダーNからのずれが見られる。例えば、以下のような二次元水クラスターをElongation法で解いた場合などは、この効果が顕著になるため、毎回全系の2電子積分の遠距離クーロン項をまじめに解いていると計算時間が稼げない。この部分を改善するために、遠距離クーロン相互作用のQFMM法による評価方法を導入している。以下に、既に高速化しているElongation法のCut-off法からのさらなる改善という観点から、従来法ではなく、cut-off法との計算時間の比較を示す。下表からわかるように、Initial guessにおけるQFMM法に要する計算時間の改良を行うことにより、大幅な高速化が期待できるため、この部分について検討中である。

### 80-unit chain calculations

#### Total time

cut-off: 10600 sec.

QFMM: 8400 sec.

#### Integrals + SCF

cut-off: 7900 sec.

QFMM: 1200 sec.

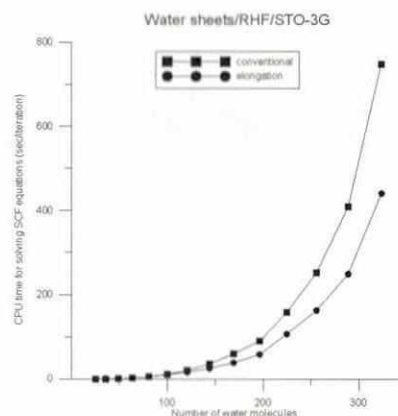
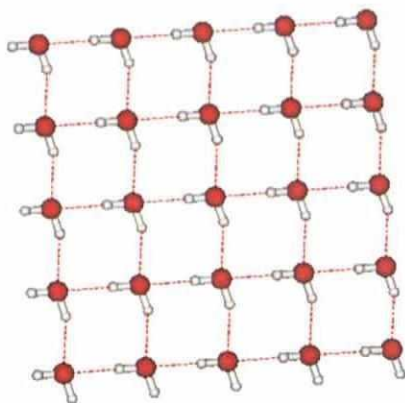
#### Initial guess

cut-off: 20 sec.

QFMM: 4800 sec.

cut-off: 2600 sec.

QFMM: 2200 sec.



### 現在開発の課題と今後の予定

Elongation法では、Occupied spaceとVirtual spaceともに良く領域に局在化した領域軌道を与えることができるため、Frozen spaceにおける分子積分を再利用することにより効率よく電子相関問題を扱うことができる。以下課題は現在開発中であり今後の予定でもある。

○Elongation法へのLocalMP2法の導入

○Elongation法へのExciton型CI法の導入

○三次元系のダイレクト計算のためのGeneralized Elongation法の開発

### 3. 主な研究成果

#### (1) 論文発表

1. Quantum-Chemical Approach to the Solvatochromic Transition in Polysilane Derivatives  
Y. Orimoto and Y. Aoki, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, in press, 2005.
2. Elongation method for linear scaling SCF calculations of polymers  
J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *Journal Chemical Modeling in Science and Engineering*, in press., 2005.
3. Elongation method and supermolecule approach for the calculation of nonlinear susceptibilities. Application to the 3-methyl-4-nitropyridine 1-oxide and 2-Methyl-4-nitroaniline crystals  
F. L. Gu, M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, L. Ducasse, and Y. Aoki, *Journal Chemical Modeling in Science and Engineering*, in press, 2005.
4. Elongation Method with Cut-off Technique for Linear SCF Scaling  
J. Korchowiec, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 102, 785-794, 2005.
5. Elongation Method at Restricted Open-Shell Hartree-Fock Level of Theory  
J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 105, 875-882, 2005.
6. Evaluation of Nonlinear Susceptibilities of 3-Methyl-4-nitropyridine 1-oxide Crystal: An Application of the Elongation Method to Nonlinear Optical Properties  
F. L. Gu, B. Champagne, and Y. Aoki, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences and Engineering*, 779-782, 2004.
7. Elongation Method at Semi-empirical and ab initio Levels for Large Systems  
Y. Aoki, F.L. Gu and J. Korchowiec, *Lecture Series on Computer and Computational Sciences and Engineering*, 775-778, 2004.
8. Calculation of Static (Hyper)Polarizabilities for p-Conjugated Donor/Acceptor Molecules and Block Co-Polymers by the Elongation Finite-Field Method  
S. Ohnishi, F. L. Gu, K. Naka, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *J. Phys. Chem. A*, 108, 8478-8484, 2004.
9. A new localization scheme for the elongation method  
F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 121(21), 10385-10391, 2004.
10. Enhanced hyperpolarizability via electron correlations in donor-sigma-acceptor systems  
Y. Orimoto and Y. Aoki, *Phys. Rev. A*, 68, 063808 1-6, 2003.

## (2) 口頭発表

### 【2002年11月以降】

○青木百合子、「高分子の電子状態計算における効率的な方法の開発と機能設計」、高分子計算機科学研究会、東京、2002年12月

### 【2003年】

青木百合子・○大西真一・Gu Feng Long、「Elongation-FF法を用いたPush-Pull共役高分子における非線形光学性の効率的な計算方法」、第8回高分子計算機科学討論会、京都、2003年3月

○折本裕一・青木百合子、「高分子の協同現象的構造変化に対する量子化学的研究」、第8回高分子計算機科学討論会、京都、2003年3月

○今井隆浩・折本裕一・青木百合子、「有機強磁性高分子設計のためのスピン整列機構への理論的なアプローチ」、第8回高分子計算機科学討論会、京都、2003年3月

○折本裕一・青木百合子、「分子内相互作用の定量的解析法の開発とそのPush-Pull系分子の非線形光学現象への応用」、第7回理論化学討論会、岡崎、2003年5月

○折本裕一・青木百合子、「高分子にみられる協同現象的構造変化に対する分子軌道法のアプローチ」、第52回高分子学会年次大会、名古屋、2003年5月

○今井隆浩・青木百合子・折本裕一、「有機強磁性高分子設計のための理論的な一般則の開発」、第52回高分子学会年次大会、名古屋、2003年5月

○大西真一・青木百合子・Gu Feng Long、「Elongation-FF法による超効率的Push-pull共役高分子の超分極率の計算」、第52回高分子学会年次大会、名古屋、2003年5月

○今井隆浩・折本裕一・青木百合子、「 $\pi$ 共役ラジカルを用いた有機ポリマー磁石の設計」、分子構造総合討論会、京都、2003年9月

○折本裕一・青木百合子、「NB0を基底としたAb initio CI/MP2 Through-Space/Bond相互作用解析法の開発」、分子構造総合討論会、京都、2003年9月

○青木百合子、「機能性高分子の量子化学的設計方法と計算方法の開発」、分子構造総合討論会、京都、2003年9月

### 【2004年】

○折本裕一・青木百合子、「高分子の構造転移反応に対するミクロな立場からの解析手法の開発とその応用」、第9回高分子計算機科学討論会、東京、2004年3月

○Yuriko Aoki, "Development of RHF and UHF elongation methods and application to large polymer systems", 24-th Chinese Chemical Society Congress, Changsa(CHINA), 25 April 2004

○Feng Long Gu, "Application of the Elongation method to Nonlinear Optical Properties", 24-th Chinese Chemical Society Congress, Changsa(CHINA), 25 April 2004

○青木百合子、「機能性高分子設計のための効率的量子化学計算方法とその応用」、第94回触媒討論会、仙台、2004年9月

○大西真一・Feng Long GU・青木百合子、「Elongation-FF法による非線形光学材料の超効率的理論的設計」、第53回高分子討論会、札幌、2004年9月

○折本裕一・青木百合子、「分子軌道法に基づく有機強磁性ポリマーの簡便な物性予測法とその材料設計への応用」、第53回高分子討論会、札幌、2004年9月

○折本裕一・山口勝太・青木百合子、「スピン間相互作用経路解析に基づく有機強磁性高分子の理論的設計法」、分子構造総合討論会2004、広島、2004年9月

○Yuriko Aoki · Jacek Korchowicz · Feng Long Gu, "Elongation Method at Semi-empirical and ab initio Levels for Large Systems", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2004, Athens(GREECE), Nov., 2004

○Feng Long Gu · Champagne Benoit · Yuriko Aoki, "Evaluation of Nonlinear Susceptibilities of 3-Methyl-4-nitropyridine 1-oxide Crystal: An Application of the Elongation Method to Nonlinear Optical Properties", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2004, Athens(GREECE), Nov., 2004

#### 【2005年】

○Jacek Korchowicz · Feng Long Gu · Yuriko Aoki, "Elongation Cutoff Technique for Linear SCF Scaling", 45th Sanibel Symposium 2005, USA (Florida), March, 2005

○滝下英成 · Feng Long Gu · Jacek Korchowicz · 青木百合子, 「Elongation法の機能性有機材料への応用」、第10回高分子計算機科学討論会、東京、2005年3月

○大西 真一 · 折本 裕一 · Gu Feng Long · 青木 百合子, 「非線形光学材料の設計のための量子化学的研究」、第10回高分子計算機科学討論会、東京、2005年3月

○折本裕一 · 山口勝太 · 青木百合子, 「有機量子スピン素子の機能制御のための量子化学的研究」、第10回高分子計算機科学討論会、東京、2005年3月

○青木 百合子, 「機能性高分子設計のための理論的重合法システム」、社団法人企業研究会 第18期 CAMMフォーラム4月例会本例会—コンピュータによる材料開発・物質設計を考える会—、東京、2005年4月

○青木 百合子, 「巨大系の超効率的ab initio計算のためのElongation法の開発と機能設計への応用」、富士通計算化学セミナー、福岡、2005年4月

○青木百合子 · Feng Long Gu · Jacek Korchowicz, 「巨大系への高精度オーダーN法の開発と機能設計への応用」、第9回理論化学討論会、京都、2005年5月18日

○折本 裕一 · 青木 百合子, 「軌道間相互作用解析に基づくスピン分極ワイヤーの設計」、分子構造総合討論会、東京、2005年9月

○大西 真一 · 折本 裕一 · Gu Feng Long · 青木 百合子, 「NLO材料設計のための超効率的計算方法および解析方法の開発」、分子構造総合討論会、東京、2005年9月

○Yuriko Aoki · Marcin Makowski · Feng Long Gu "Performance of the Elongation Method for Large Systems", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2005, Athens(GREECE), Oct., 2005

○Feng Long Gu · Bernard Kirtman · Yuriko Aoki, "Localization Scheme for the Elongation Method: in the Presence of an Electric Field", International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2005, Athens(GREECE), Oct., 2005

○M. Miura · Y. Orimoto · Y. Aoki, "Quantum Chemical Approach to Si(100) Surface", The 7th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences, Fukuoka, Dec. 1, 2005

○Y. Orimoto · Y. Aoki, "Interaction-Path Analysis for a Design of Ferromagnetic Organic Materials", The 7th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences, Fukuoka, Dec. 1, 2005

○S. Ohnishi, F. L. Gu · Y. Orimoto · Y. Aoki, "Theoretical Design for Nonlinear Optical materials", The 7th Cross Straits Symposium on Materials, Energy, and Environmental Sciences, Fukuoka, Dec. 1, 2005