

コレスキー分解 MP2 と MP2-F12 理論による MP2 相関エネルギーの基底関数極限

(首都大院理工¹・The Norwegian University of Science and Technology²・名大院情³・CREST⁴)○山木大輔^{1,4}、Koch, Henrik^{2,4}、天能精一郎^{3,4}

【序】相関エネルギーの基底関数極限の見積もりには大きな基底関数による計算が必要である。しかし、相関エネルギーの基底関数の大きさに対する収束は遅く、直接の計算は困難である。そのため、外挿法や、カスプ条件をあらわに取り込む手法が現実的な基底関数極限の求め方といえる。

外挿法は Helgaker らにより開発され、基底関数の誤差を減少させる。この外挿法は次の式による。

$$E_X \cong E_\infty + a X^{-3} \quad (1)$$

ここで、X は Dunning の correlation consistent 基底関数の基数(cardinal number)、 E_X は基底関数 X での相関エネルギー、 E_∞ は基底関数極限である。この式(1)をもちいても高精度な結果を得るためには大きな X による計算を実行する必要がある。

基数 X が大きい、すなわち、高い角運動量をもつ基底関数に対しては、二電子積分のコレスキー分解が有効である。このコレスキー分解により積分は次の式のように分解され、コンパクトに表現される。

$$(\alpha\beta|\gamma\delta) = \sum_J L_{\alpha\beta}^J L_{\gamma\delta}^J \quad (2)$$

これにより大規模な系の MP2 エネルギーを高速に計算(コレスキーMP2法)することができる[1,2]。

カスプ条件を考慮した、あらわに相関した電子状態理論[3,4]により基底関数に対する収束の遅さは大幅に改善する。最近ではスレータ型関数[5,6]を相関因子としてもちいた F12 理論の研究が進められており、もとの MP2-R12 法よりもよい結果を与えている。

本論文[7]では H₂O, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆ の MP2 相関エネルギーの基底関数極限を見積もることを主な目的とする。また、この目的のために、通常の MP2 法と MP2-F12 法と外挿法に関して比較検討する。

【方法】表 1 に計算した分子(H₂O, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆)の結合距離・角度をまとめてある。基底関数は、

表 1. 計算した分子の座標

分子	Length(s) (Å)	Angle (Degree)
H ₂ O	R _{OH} =0.9572	∠ _{HOH} =104.52
CH ₄	R _{CH} =1.0870	
C ₂ H ₂	R _{CC} =1.2024 R _{CH} =1.0625	
C ₂ H ₄	R _{CC} =1.3390 R _{CH} =1.0870	∠ _{CCH} =121.30
C ₆ H ₆	R _{CC} =1.3990 R _{CH} =1.0870	

Dunnig らの aug-cc-pVXZ(X=D-6)を用い、第三周期元素の Ar には aug-cc-pV(X+d)Z を用いた。分子系の通常の MP2 計算に関しては Feller らの X=7 の基底関数も使い、大きな基底関数に対応するためコレスキー MP2 法により計算をおこなった。スレータ型相関因子をもちいた MP2-F12 の計算[5,6]についてはプログラムパッケージ Gellan[8]をもちいた。また、相関エネルギーの計算には価電子を考慮した。

MP2-F12/B の外挿の場合にも式(1)と同様の式を用いた。ただし、通常の MP2 では X の指数 n=3 だが、MP2-F12/B に対しては n=7 となる[3,9]。どちらの外挿値 E_∞ も次の二点外挿の式により評価できる。

$$E_\infty \cong \frac{E_X X^n - E_{X-1} (X-1)^n}{X^n - (X-1)^n} \quad (3)$$

外挿値の誤差は元の相関エネルギーの増分 $I_{X,X-1} = E_{X-1} - E_X$ で評価することができる。これは、MP2 や MP2-F12/B の増分 $I_{X,X-1}$ が、基数 X のそれぞれ、-4 乗、-8 乗のオーダーであり[3]、最小の場合でも誤差と同じ規模になるからである。

【結果と考察】原子系(He, Ne, Ar)に関しては有限要素法(FEM-MP2法)による高精度な基底関数極限[10]が存在するので、最初に、これらの系を用いて MP2 法、MP2-F12 法、および、それらの外挿法の精度の比較をおこなった。

表 2 に RHF エネルギー、各手法による相関エネルギーの FEM-MP2 法からの誤差、相関エネルギーの増

表 2. 原子系の MP2 相関エネルギー(mE_h) a)

X	MP2			F12/A*		MP2-F12/B		
	ΔE _X	I _{X,X-1}	外挿	ΔE _X	ΔE _X	I _{X,X-1}	外挿	
He	D	10.4		-2.0		0.7		
	T	3.8	6.7	1.0	-0.1	0.3	0.5	0.2
	Q	1.7	2.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0
	5	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	6	0.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ne	D	113.3		-7.2		12.9		
	T	47.7	65.6	20.0	0.9	5.5	7.4	5.1
	Q	23.0	24.7	4.9	0.7	2.2	3.3	1.7
	5	12.2	10.7	1.0	0.4	0.9	1.3	0.6
	6	7.3	4.9	0.6	0.3	0.4	0.5	0.2
Ar	D	95.1		11.4		21.6		
	T	42.5	52.5	20.4	2.1	7.0	14.7	6.0
	Q	21.5	21.0	6.1	0.6	3.2	3.8	2.6
	5	12.6	8.8	3.4	-0.5	1.3	1.8	0.8
	6	7.3	5.3	0.0	-0.1	0.5	0.8	0.2

a) FEM-MP2 [10]の値からの誤差として表示

E(He)=-37.376, E(Ne)=-320.20, E(Ar)=-254.57 mE_h

表 3. 分子系の MP2 相関エネルギーの基底関数極限

Molecule	今回の推定値/ mE_h
H ₂ O	-300.4(3)
CH ₄	-219.0(1)
C ₂ H ₂	-344.9(2)
C ₂ H ₄	-373.0(2)
C ₆ H ₆	-1057.5(5)

分、外挿値の FEM-MP2 法からの誤差をまとめてある。基底関数 X=T での MP2-F12/B の値(He, Ne, Ar の順で、0.3, 5.5, 7.0/ mE_h)は X=6 での通常の MP2 の結果(0.5, 7.3, 7.3/ mE_h)に匹敵する。MP2-F12/A*の結果は平均的に MP2-F12/B よりも優れているが、Exchange 交換子を無視する近似を用いているので、厳密な相関エネルギーの上限を与える保証は無い[6]。

二点外挿法は、通常の MP2 法において誤差を大きく低減させる。たとえば大きな基底関数においては、MP2 法の外挿値の誤差は、もとの MP2 の誤差より 1 オーダー小さい。一方、MP2-F12/B 法における外挿による補正はすべての原子、基底関数において $1 mE_h$ 以下である。しかしながら、これらの補正は大きな基底関数では重要であり、たとえば、X=6 においては MP2-F12/B の誤差は外挿により半分以下になる。一般的には MP2-F12/B の外挿による精度は、基数 X を一つ増やした MP2 の外挿に相当する。基底関数 X=6 での Ar の結果に注目すると、通常の MP2 の外挿が小さい誤差を与えているが、平均的には、全手法のなかで、X=6 での MP2-F12/B の外挿が最も信頼性が高い。

増分 $I_{x,x-1}$ は通常の MP2 でも、MP2-F12/B でも外挿による値よりも常に大きく、外挿値の誤差の推定値として適していることを示している。

表 3 に最も信頼性が高い X=5,6 での MP2-F12/B の外挿により見積もった分子系の相関エネルギーの基底関数極限をまとめた。括弧内の数字は最後の桁の不

表 4. 分子系の MP2 相関エネルギー(一部) (mE_h) a)

Mol.	X	MP2		F12/A*	MP2-F12/B	
		ΔE_x	外挿	ΔE_x	ΔE_x	外挿
H ₂ O	T	32.1	11.4	-0.2	2.7	2.3
	5	7.5	0.2	0.0	0.3	0.2
	6	4.4	0.3	0.0	0.1	0.0
	7	2.8	-0.1			
CH ₄	T	18.2	4.3	-0.1	1.4	0.9
	5	4.1	0.1	0.0	0.1	0.0
	6	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0
	7	1.4	-0.2			
C ₂ H ₂	T	31.2	9.8	0.3	3.0	2.2
	5	7.3	0.4	-0.1	0.3	0.1
	6	4.3	0.2	-0.1	0.1	0.0
	7	2.7	-0.1			
C ₂ H ₄	T	32.7	9.6	0.2	2.8	2.1
	5	7.5	0.4	-0.1	0.2	0.1
	6	4.4	0.2	-0.1	0.1	0.0
	7	2.7	-0.1			
C ₆ H ₆	T	93.0	28.8	0.8	7.9	5.8
	5	21.8	1.5	-0.3	0.7	0.3
	6	12.8	0.5	-0.2	0.2	0.0
	7	8.1	0.0			

a) 表 3 の推定値からの誤差として与えた。

確定性(誤差)を示しており、相関エネルギーの増分 $I_{x,x-1}$ により推定した。C₆H₆ の誤差は、 $0.5 mE_h$ 以下で、それ以外の小さい分子の誤差は $0.3 mE_h$ 以下である。今回の H₂O に対する基底関数極限の見積もりは、 $-300.4(3) mE_h$ であり、比較的大きな基底関数の MP2-R12/A 法で見積もられた値 $-300.5 mE_h$ [11] にくらべて矛盾しない。

各手法の相関エネルギーの表 3 の推定値からのずれ(誤差)を表 4 にまとめた。最大の基底関数でも C₆H₆ の MP2 相関エネルギーは推定値よりも $8.1 mE_h$ 高い。原子の計算と同様、MP2-F12/A*は X=T 程度の基底関数において最良の結果を与える。また、原子の計算と同様、MP2-F12/B の外挿による値は X が一つ大きい MP2 の外挿値に匹敵しており、X=7 での MP2 の外挿値は今回の推定値と同等の精度をしめすと考えられる。ただし、X=7 での MP2 の計算コストは X=6 を用いた MP2-F12/B よりも高い。

【まとめ】

分子系の MP2 エネルギーの基底関数極限をコレスキー MP2 と MP2-F12 法を用いて検討した。各手法と外挿の精度を確認するために、基底関数極限が与えられている原子系(He, Ne, Ar)に適用した。

MP2-F12/B 法にもとづいた二点外挿は通常の MP2 の外挿に比べて非常に小さい補正しか与えないが、大きな基数 X の基底関数においては重要な補正となる。さらに、基底関数間の相関エネルギーの増分 $I_{x,x-1} = E_{x-1} - E_x$ は外挿法の値の誤差に匹敵する値を与えた。

分子系 (H₂O, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆) の MP2 相関エネルギーの基底関数極限を aug-cc-pVXZ (X=5,6) での MP2-F12/B からの二点外挿により見積もった。エネルギーの増分 $I_{x,x-1}$ によると、誤差は $0.5 mE_h$ 以下であった。

【参考文献】

- [1] H. Koch, A. Sánchez de Merás, T. Pedersen, J. Chem. Phys. **118**, 9481-9484 (2003).
- [2] T.B. Pedersen, A.M.J. Sanchez de Meras and H. Koch, J. Chem. Phys. **120**, 8887 (2004).
- [3] W. Kutzelnigg, W. Klopper, J. Chem. Phys. **94**, 1985 (1991)
- [4] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no, E. F. Valeev, Int. Rev. Phys. Chem. **25**, 427 (2006)
- [5] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett. **398**, 56 (2004)
- [6] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **126**, 014108 (2007)
- [7] D. Yamaki, H. Koch, S. Ten-no, J. Chem. Phys. (submitted).
- [8] GELLAN, A hierarchical quantum chemistry program, Nagoya University, 2006.
- [9] C. Schwartz, Phys. Rev. **126**, 1015 (1962).
- [10] J. Flores, J. Chem. Phys. **98**, 5642 (1993).
- [11] W. Klopper, J. Chem. Phys. **102**, 6168 (1995).