3E06

“標準近似”を超える露に相関した結合クラスター理論

(University of Florida,[1] 東大院工,[2] Virginia Tech[3])
○塩崎 亨,[1,2] 神谷 宗明,[1] 平田 聡,[1] Edward F. Valeev[3]

[序] 波動関数の記述における電子間距離 (r_{12}) の自由度の取り込みの重要性は1929年にHylleraas によって指摘されたが, 近年の理論面での進展によって r_{12} 自由度を含んだ電子状態計算 (R12 法) がようやく可能になりつつある. この R12 法を MP2 法と組み合わせた MP2-R12 法[1] では, 補助基底を用いた RI 近似[2] と Slater 型相関因子[3] を用いることで, triple-ζ 基底関数を用いて quintuple-ζ 基底関数以上の精度の絶対・相対エネルギーを得ることができる. この MP2-R12 法の計算誤差の大部分は MP2 で取り込めない電子相関によるものであるため, さらなる精度の向上のためには R12 法をより洗練された電子相関法である結合クラスター法 (CC) に適用することが必要となる. CCSD 法に R12 法を組み合わせた CCSD-R12 法は, Noga らによって “標準近似” (SA) の元で初めて導出･実装された.[4] SA は方程式を劇的に簡略化するが, オービタル基底関数 (OBS) を用いて RI 近似を行うことに相当するため, 結果として大きな OBS が必要となる. それとは別に, 近年 CCSD-R12 法を線形化した CCSD(R12) 法が定義され, 補助基底による RI 近似を用いて実装された.

しかしながら, その複雑さゆえ, CC-R12 法のダイアグラムをすべて取り込んだ上で, かつ補助基底によって RI 近似の誤差をコントロール可能な方法は, 高次 CC-R12 法はもちろん最低次の CCSD-R12 法ですらこれまで存在しなかった. そこで我々は本研究において, R12 法を処理可能なコンピュータ記号代数コード SMITH を新たに開発し(従来の TCE は R12 法を取り扱うことのできない), ダイアグラムを全て含む完全な CCSD-R12, CCSDT-R12, そして CCSDTQ-R12 法の実装を初めて行い, それぞれの方法の評価とそれらに対する近似法[CCSD(R12) 法など]の妥当性の検証を行った.

[方法と実装] CC-R12 法の波動関数は,

$$\left|\Psi\right\rangle = \exp\left[t_i^a\{a^\dagger i\} + \frac{1}{4}t_{ij}^{ab}\{a^\dagger b^\dagger ji\} + \cdots + \frac{1}{8}\hat{Q}_{12}F_{kl}^{\alpha\beta}t_{ij}^{kl}\{\alpha^\dagger\beta^\dagger ji\}\right]\left|0\right\rangle$$

と定義され, 未定定数は t である. ただし i, j は占有軌道, a, b はOBSで表現される非占軌道, α, β は仮想的な完全基底における非占軌道を示し, $\left|0\right\rangle$ は参照配置を表す. 導かれるテンソル積にで書かれた方程式の一例を図 1 に示す. 添え字 α, β を持つテンソルは直接扱えないので, 重要な 2 電子中間テンソルを解析的に取り扱う一方, 多電子積分は RI 近似を用いて評価する. F は相関因子の二電子積分であり, 本研究では相関因子に $\exp(-1.5r_{12})$ を用いた. SMITH はこのような方程式を自動的に導出し, 最適な中間テンソルを決定し, Fortran などの実行コードを生成することが

図1: CCSD-R12 法の複雑な方程式の一部 (geminal t 方程式)

$$
\begin{aligned}
\delta^{i_3 i_4}_{i_1 i_2} =& + F^{i_3 i_4 *}_{a'_4 a_6} f^{a'_4}_{a_5} t^{a_5 a_6}_{i_1 i_2} + \tfrac{1}{2} P_2 X^{i_3 i_4}_{i_6 i_7} t^{i_6 i_7}_{i_2 i_5} f^{i_5}_{i_1} + \tfrac{1}{2} B^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} t^{i_5 i_6}_{i_1 i_2} - \tfrac{1}{2} P_2 f^{i_7}_{a_8 *} t^{a_8 i_6}_{i_1 i_7} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} - f^{i_7}_{a'_8} \tilde{t}^{a'_5 a'_8}_{i_1 i_2} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + f^{i_7}_{a'_8} \tilde{t}^{a'_5 a_8}_{i_1 i_2} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + (V^\dagger)^{i_3 i_4}_{i_1 i_2} + F^{i_3 i_4 *}_{a'_4 a_7} t^{a_7}_{i_5} v^{i_5 a'_6}_{i_1 i_2} \\
& - P_2 (V^\dagger)^{i_3 i_4}_{i_2 a_5} t^{a_5}_{i_1} - P_2 F^{i_3 i_4 *}_{a'_7 a_8} t^{a_8}_{i_6} v^{i_6 a'_7}_{i_2 a_5} t^{a_5}_{i_1} + \tfrac{1}{2} P_2 (V^\dagger)^{i_3 i_4}_{a_5 a_6} t^{a_6}_{i_2} t^{a_5}_{i_1} + P_2 v^{i_8 a'_5}_{i_2 a'_7} t^{a_6 a_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + \tfrac{1}{2} (V^\dagger)^{i_3 i_4}_{a_5 a_6} t^{a_5 a_6}_{i_1 i_2} + \tfrac{1}{4} v^{i_7 i_8}_{i_1 i_2} t^{i_5 i_6}_{i_7 i_8} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} - P_2 v^{i_8 a'_6}_{i_2 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} \\
& - P_2 v^{i_8 a'_5}_{i_2 a'_7} \tilde{t}^{a'_7 a_6}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} - P_2 v^{i_8 a_6}_{i_2 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} - P_2 v^{i_8 a'_6}_{i_2 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} - P_2 v^{i_8 a_6}_{i_2 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + \tfrac{1}{2} P^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} t^{i_5 i_6}_{i_1 i_2} + \tfrac{1}{2} P_2 v^{i_7 a'_5}_{a_8 a_9} t^{a_9}_{i_2} t^{a_8}_{i_1} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + v^{i_9 a'_7}_{a_6 a_8} t^{a_8}_{i_9} F^{i_3 i_4 *}_{a'_7 a_5} t^{a_5 a_6}_{i_1 i_2} \\
& - P_2 v^{i_8 a'_5}_{a_7 a_9} t^{a_9}_{i_2} t^{a_6 a_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + \tfrac{1}{2} F^{i_3 i_4 *}_{a'_8 a_9} t^{a_9}_{i_7} v^{i_7 a'_8}_{a_5 a_6} t^{a_5 a_6}_{i_1 i_2} - \tfrac{1}{2} P_2 v^{i_7 i_9}_{i_2 a_8} t^{a_8}_{i_9} t^{i_5 i_6}_{i_1 i_7} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} - \tfrac{1}{4} P_2 v^{i_7 i_8}_{i_2 a_9} t^{a_9}_{i_1} t^{i_5 i_6}_{i_7 i_8} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} - v^{i_9 a'_7}_{a'_4 a_8} t^{a_8}_{i_9} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_6}_{i_1 i_2} - v^{i_9 a'_7}_{a'_4 a_8} t^{a_8}_{i_9} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} \\
& - v^{i_9 a_6}_{a'_4 a_8} t^{a_8}_{i_9} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_2} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} - v^{i_9 a'_7}_{a_6 a_8} t^{a_8}_{i_9} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} - v^{i_9 a_7}_{a_6 a_8} t^{a_8}_{i_9} F^{i_3 i_4 *}_{a'_4 a_7} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} - P_2 v^{i_7 i_9}_{i_2 a'_8} \tilde{t}^{a'_5 a'_8}_{i_1 i_9} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} - P_2 v^{i_7 i_9}_{i_2 a_8} \tilde{t}^{a'_5 a_8}_{i_1 i_9} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_8 a'_6}_{a'_2 a_9} t^{a_9}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} \\
& + P_2 v^{i_8 a'_5}_{a'_7 a_9} t^{a_9}_{i_2} \tilde{t}^{a'_7 a_6}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_8 a_6}_{a'_2 a_9} t^{a_9}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_8 a'_6}_{a'_9 a_9} t^{a_9}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} + P_2 v^{i_8 a_6}_{a'_7 a_9} t^{a_9}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_7 i_9}_{i_2 a_8} t^{a_{10}}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a_8}_{i_1 i_9} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_7 i_9}_{a_8 a_{10}} t^{a_{10}}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a_8}_{i_1 i_9} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} \\
& + \tfrac{1}{8} P_2 v^{i_7 i_8}_{a_9 a_{10}} t^{a_{10}}_{i_1} t^{i_5 i_6}_{i_7 i_8} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} - v^{i_7 i_{10}}_{a'_4 a_9} t^{a_9}_{i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a'_8}_{i_1 i_2} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} - v^{i_7 i_{10}}_{a_8 a_9} t^{a_9}_{i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a'_8}_{i_1 i_2} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_7 i_9}_{a'_8 a_{10}} t^{a_{10}}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a'_8}_{i_1 i_9} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + P_2 v^{i_7 i_9}_{a_8 a_{10}} t^{a_{10}}_{i_2} \tilde{t}^{a'_5 a_8}_{i_1 i_9} t^{a_6}_{i_7} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} \\
& - \tfrac{1}{4} P_2 v^{i_7 i_{10}}_{a_8 a_9} t^{a_8 a_9}_{i_2 i_{10}} t^{i_5 i_6}_{i_1 i_7} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} + \tfrac{1}{8} v^{i_7 i_8}_{a_9 a_{10}} t^{a_9 a_{10}}_{i_1 i_2} t^{i_5 i_6}_{i_7 i_8} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6} - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_2 a_8} t^{a_6 a_8}_{i_9 i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_2} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a_6 a_8} t^{a_7 a_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_7} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} + P_2 v^{i_8 i_{10}}_{a'_2 a_9} t^{a_6 a_9}_{i_2 i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} \\
& + P_2 v^{i_8 i_{10}}_{a_7 a_9} t^{a_6 a_9}_{i_2 i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} + \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_6 a_8} \tilde{t}^{a'_7 a_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_4 a_5} t^{a_5 a_6}_{i_1 i_2} + \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a_6 a_8} t^{a_7 a_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_7} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} - P_2 v^{i_8 i_{10}}_{a'_2 a_9} \tilde{t}^{a'_5 a'_6}_{i_1 i_{10}} t^{a_6 a_9}_{i_2 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_7} \tilde{t}^{a'_7 a_8}_{i_9 i_{10}} \\
& - P_2 v^{i_8 i_{10}}_{a'_4 a_9} \tilde{t}^{a'_6 a'_9}_{i_2 i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} + P_2 v^{i_8 i_{10}}_{a'_6 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_2 i_{10}} t^{a_6 a_9}_{i_1 i_8} + \tfrac{1}{2} P_2 v^{i_8 i_{10}}_{a_7 a_9} \tilde{t}^{a'_6 a_9}_{i_2 i_{10}} \tilde{t}^{a'_5 a_7}_{i_1 i_8} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_6 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_7}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_6} + \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_6 a'_8} \tilde{t}^{a'_8 a_7}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_7} t^{a_6}_{i_1 i_2} \\
& - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_4 a'_8} \tilde{t}^{a'_7 a'_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_6} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_6 a_8} \tilde{t}^{a'_7 a_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_4 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a'_6}_{i_1 i_2} - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_4 a_8} \tilde{t}^{a'_7 a_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_4 a_6} \tilde{t}^{a_5 a_6}_{i_1 i_2} + \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_6 a_8} \tilde{t}^{a'_8 a'_7}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_7} t^{a_6}_{i_1 i_2} - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a'_6 a_8} \tilde{t}^{a'_8 a_7}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a_7} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} \\
& - \tfrac{1}{2} v^{i_9 i_{10}}_{a_6 a_8} \tilde{t}^{a'_7 a_8}_{i_9 i_{10}} F^{i_3 i_4 *}_{a'_5 a'_7} \tilde{t}^{a'_5 a_6}_{i_1 i_2} + \tfrac{1}{8} X^{i_3 i_4}_{i_9 i_{10}} t^{i_9 i_{10}}_{i_7 i_8} V^{i_7 i_8}_{i_5 i_6} t^{i_5 i_6}_{i_1 i_2} - \tfrac{1}{4} P_2 V^{i_7 i_{10}}_{i_8 i_9} t^{i_8 i_9}_{i_2 i_{10}} t^{i_5 i_6}_{i_1 i_7} X^{i_3 i_4}_{i_5 i_6}
\end{aligned}
$$

表1: Ne の Valence 相関エネルギー ($\mathrm{m}E_\mathrm{h}$). Slater 相関因子 ($\gamma = 1.5$) と十分大きな $19s14p10d8f6g4h2i$ 補助基底を用いた.

	MP2-R12	CCSD	CCSD(R12)	CCSD-R12	CCSDT-R12	CCSDTQ-R12
aDZ	-312.68	-210.15	-306.19	-306.52	-308.96	-309.05
aTZ	-316.56	-274.09	-311.66	-311.52	-316.64	-316.70
aQZ	-318.62	-297.76	-314.42	-314.10	-319.94	-320.04
a5Z	-319.50	-306.79	-315.27	-314.99	-321.13	—
a6Z	-319.93	-310.61	-315.55	-315.27	-321.53	—
CBS	-320.20	—			—	—

できる. 生成される実行コードはスピン・空間対称性と添え字の置換対称性を考慮し, 大規模に並列実行可能である. コードはNWCHEM に接続し, 必要な積分は MPQC からインポートしている.

[結果] CCSD-R12, CCSDT-R12, CCSDTQ-R12 法のベンチマーク結果の中から一例として, Ne の計算結果を表 1 に示す 同時に実装した近似法も合わせて示す. ダイアグラムをすべて含んだ CC-R12 の基底関数に関する収束は, MP2-R12 法のそれとおよそ同等であり, 比較的小さな aug-cc-pVTZ 基底関数を使って aug-cc-pV6Z 程度の絶対エネルギーを得ることができる. また, CCSD(R12) 法やその他の手法の導入する近似の精度評価が可能となり, CCSD(R12) の導入する近似は妥当であることがわかる.

本研究によって高次の CC-R12 法も導出・実装された. これは, 基底関数極限に近い完全 CI へと収束するヒエラルキー, CCSD-R12 < CCSDT-R12 < CCSDTQ-R12 < ⋯, が実際のアプリケーションにおいて実行可能となったことを意味する.

[文献] [1]W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68**, 445 (1985); [2]W. Klopper and Samson, *J. Chem. Phys.* **116**, 6397 (2002); [3]S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 56 (2004); [4]J. Noga and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **101**, 7738 (1994);
T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **10**, 3358 (2008);
T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, *J. Chem. Phys.* (*Communications*), in press;
T. Shiozaki, S. Hirata, and E. F. Valeev, to be submitted