

## 局所ハミルトニアン法の開発：局所 MP2 法の新しい実装

(総研大<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>) ○水上 渉<sup>1</sup>、倉重 佑輝<sup>1,2</sup>、柳井 毅<sup>1,2</sup>

【緒言】 電子状態計算において、動的電子相関の取り込みは定量的な結果を得る上で不可欠である。動的電子相関は、基本的に二電子間の短距離相互作用に由来するため、局在化軌道を用いて効率よく記述することが可能である。局在化軌道を用いた電子相関法は、MP2をはじめ、CCSD、CC2 などに対して開発・実装がおこなわれている。今回、われわれは局在化軌道の疎表現を利用した「局所ハミルトニアン法」を提案し、これを MP2 に適用した。

【局所ハミルトニアン法】 電子相関計算は、MO 基底表現のハミルトニアンを用いておこなわれ、次式で表される AO 基底から MO 基底への積分変換が必要となる。

$$\bar{H}_{MO} = U^\dagger H_{AO} U = \sum \{C_{pi} C_{qj} h_{pq}^{AO}\} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum \{C_{pi} C_{qj} C_{rk} C_{sl} (pq|rs)\} a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j$$

ここで  $C_{pi}$  は AO→MO 変換行列、 $h_{pq}^{AO}$  及び  $(pq|rs)$  は AO 基底での一電子、二電子積分である。

二電子積分の AO→MO 変換  $\sum \{C_{pi} C_{qj} C_{rk} C_{sl} (pq|rs)\} \rightarrow (ij|kl)$  は、基底関数の数  $N$  に対して 5 乗  $O(N^5)$  でスケールし、電子相関計算の大きなボトルネックとなっている。「局所ハミルトニアン法」は、AO 基底と局在化 MO 基底双方の局所性を利用して、基底空間を区分けし、区分けされた各領域  $\{I, J, K, \dots\}$  で小さな積分変換をおこない、それらを組み合わせて全体のハミルトニアンを構築する新しい手法である。基底空間の区分けは、まず、分子を原子単位でいくつかの領域(原子群)に分割し、それぞれの領域に属する「AO 基底群」を決定する。次に、各局在化 MO に関して、最小二乗法により MO のノルムを一定以上再現するために必要な「AO 基底群」の組を決定する。「AO 基底群」は領域間で重複しないが、各 MO は複数の分割領域をまたがる事が許され、逆に言えば、各「AO 基底群」は複数の MO に重複して寄与する。そのため MO の領域分割は排他的ではなく、柔軟でかつ近似精度を保証しやすい領域分割を可能にする。最終的には、全体の変換ハミルトニアン(局所ハミルトニアン)は、次式のように書き表される。

$$\bar{H}_{MO} \approx \sum_{IJ} \hat{w}_{IJ} * \bar{H}_{IJ}^{MO}$$

$\hat{w}_{IJ}$  は、分割領域同士の重複を相殺するために  $\bar{H}_{IJ}^{MO}$  を構成する各積分への重み付け演算子を表す。全系のハミルトニアンは、四体の分割ハミルトニアン  $\bar{H}_{IJKL}^{MO}$  の和で等価に表せるが、ここでは近似として二体による低い次数のハミルトニアン  $\bar{H}_{IJ}^{MO}$  で打ち切った。

【局所 MP2 への実装】 新しい積分変換理論である「局所ハミルトニアン法」の応用例として、局所

MP2 法 (LMP2) を新たに実装した。局在化 MO には、占有軌道は Pipek-Mezey 法から得られた直交基底を用い、仮想軌道には局在化させた占有軌道をプロジェクトアウトした AO (PAO) を用いた。計算例として、下記の表に  $(\text{LiH})_{12}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  の計算結果を示す。基底関数には 6-31G を用いた。局在化 MO のノルムの再現率は、 $(\text{LiH})_{12}$  で 99.91%、 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  で 99.75%、 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  で 99.00% 以上としている。また、計算コストを下げるため、二体の分割ハミルトニアンのうち、領域間の距離が 15 bohr より離れているものは打ち切った。領域の分割は、 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  と  $(\text{LiH})_{12}$  の場合、 $\text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{LiH}$  の各分子一つを区分単位とし、 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  については図 1. に示す 2 通りの分割をおこなった。

下表には局所ハミルトニアンを用いた MP2 相関エネルギーを示す。近似のない MP2 相関エネルギーと比較して誤差は、 $(\text{LiH})_{12}$  で 0.80%、 $(\text{H}_2\text{O})_{10}$  で 0.69%、 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  で 0.01~0.00% となり、良好に相関エネルギーが再現された。各領域の MO の数は、系のサイズには依存せず局所的であった。水クラスターのような、領域同士の相互作用が弱い場合は、各領域は弱い重なりで済む。一方、ポリアセチレンのような共役系の場合、領域同士の重なりが広がっていることがわかる。各領域間の相互作用の大きさに応じて局所 MO は領域間をまたがって柔軟に表現されるので、領域分割の作法は計算精度にほとんど影響をあたえていない。さらなる計算結果と実装の詳細については当日報告する。

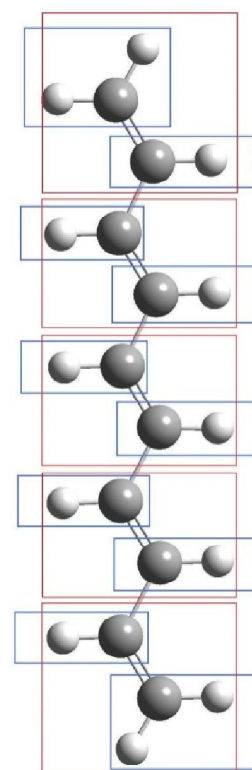


FIG1.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  分子の領域分割 (青:分割 1、赤:分割 2)

TABLE. 局所ハミルトニアン法による MP2 の計算結果

分子	相関エネルギー(Hartree)		MO の総数	各領域に属する MO の数	
	Canonical MP2 (参照値)	局所ハミルトニアン +LMP2 <sup>(a)</sup>		Max	Min
$(\text{LiH})_{12}$	-0.14660	-0.14778 (0.80)	156	26	18
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$	-1.30856	-1.31756 (0.69)	180	20	19
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 分割 1	-0.89069	-0.89077 (0.01)	150	52	42
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ 分割 2		-0.89070 (0.00)		66	52

(a) 括弧内は、参照値からの相対誤差(%)を示している。

#### 【参考文献】

S. Saebo and P. Pulay, Annu. Rev. Phys. Chem. **44**, 213 (1993).