

【序】周期構造を持つポリマー、ナノチューブ、固体表面、分子結晶における物理吸着、ホスト-ゲスト相互作用、分子認識などの興味深い現象では分散力などの非共有結合相互作用が本質的な役割をし、それらを精密に記述可能な MP2 法や coupled-cluster 法などの効率の良い計算手法開発の重要性が増している。しかしながら、周期系の MP2 計算[1-3]は計算コストと計算機資源の制約により比較的小さなユニットセルを用いた計算に限定されているのが現状である。本研究では、周期系の MP2 計算で計算のボトルネックとなる二電子積分変換の計算コストを減少させるために resolution-of-identity (RI) 近似を導入し、周期境界条件 RI-MP2 法の開発を行った。

【方法】RI-MP2 法[4,5]は MP2 計算に必要な二電子積分を RI 近似することにより、二電子積分の積分変換にかかる計算コストを従来法と比べて大きく減少させる方法である。また、従来法では積分変換を行う際に $O(N^4)$ の膨大な量の二電子積分をディスクに保存する必要があるが、RI-MP2 法では $O(N^3)$ の二電子積分を保存すればよいので、計算に必要なディスク容量も大幅に抑えられる。RI 近似を周期系に適用する際には、補助基底関数を含むクーロン積分の発散、または極めて遅い収束が問題となる。近年、Manby らによってポワソン・ガウス混合補助基底を用いた RI 近似法が提案された[6]が、本研究ではこの方法を適用することによりクーロン積分の発散、収束性の問題を回避した。周期系での 1 ユニットセル当りの MP2 電子相関エネルギーは結晶軌道を用いると次のようになる[2]。

$$E_{\text{unit-cell}}^{(2)} = \frac{1}{V_{\mathbf{k}}^3} \int d\mathbf{k}_i d\mathbf{k}_a d\mathbf{k}_b \sum_{ijab} \frac{2|Q(ijab\mathbf{k}_i\mathbf{k}_a\mathbf{k}_b)|^2 - \text{Re}[Q(ijab\mathbf{k}_i\mathbf{k}_a\mathbf{k}_b)Q^*(ijba\mathbf{k}_i\mathbf{k}_b\mathbf{k}_a)]}{\varepsilon_i^{\mathbf{k}_i} + \varepsilon_j^{T(-\mathbf{k}_i+\mathbf{k}_a+\mathbf{k}_b)} - \varepsilon_a^{\mathbf{k}_a} - \varepsilon_b^{\mathbf{k}_b}} \quad (1)$$

ここで、二電子積分の結晶軌道による表式は

$$Q(ijab\mathbf{k}_i\mathbf{k}_a\mathbf{k}_b) = \sum_{\mathbf{qrs}} \exp[i\{\mathbf{k}_a\mathbf{q} - (-\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_a + \mathbf{k}_b)\mathbf{r} + \mathbf{k}_b\mathbf{s}\}] \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} (C_{\mu i}^{\mathbf{k}_i})^* C_{\nu a}^{\mathbf{k}_a} (C_{\lambda j}^{T(-\mathbf{k}_i+\mathbf{k}_a+\mathbf{k}_b)})^* C_{\sigma b}^{\mathbf{k}_b} (\mu^0 \nu^q | \lambda^r \sigma^s) \quad (2)$$

となる。従来法ではこの二電子積分の積分変換が計算上のボトルネックとなる。

RI 近似では原子軌道の積を補助基底関数の線形展開で近似を行う。本研究では補助基底としてポワソン・ガウス混合補助基底を用いた。

$$\chi_{\mu}^{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\chi_{\nu}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \approx \overline{\chi_{\mu}^{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\chi_{\nu}^{\mathbf{q}}(\mathbf{r})} = \sum_{pl} \hat{P}\xi_p^l(\mathbf{r})c_{p,\mu\nu}^{l,\mathbf{p}\mathbf{q}} + \sum_{gm} \xi_g^m(\mathbf{r})d_{g,\mu\nu}^{m,\mathbf{p}\mathbf{q}} \quad (3)$$

ポワソン補助基底 $\hat{P}\xi_p$ はポワソン演算子 $\hat{P} = -\nabla^2/(4\pi)$ とガウス関数 ξ_p で構成され、原子軌道の積を近似する。また、ガウス補助基底 ξ_g はガウス関数で構成され、原子軌道の積の持つ多重極子を近似する。補助基底の展開係数 c と d はクーロン誤差積分 $(\chi_{\mu}\chi_{\nu} - \overline{\chi_{\mu}\chi_{\nu}} | r_{12}^{-1} | \chi_{\lambda}\chi_{\sigma} - \overline{\chi_{\lambda}\chi_{\sigma}})$ を最小にするように決定される。式(2)を RI 近似した二電子積分の結晶軌道による表式をブロック行列で表すと

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{\Gamma}^{\dagger} & \mathbf{J}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{T} & \mathbf{S} \\ \mathbf{S}^{\dagger} & \mathbf{V} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{\Gamma} \\ \mathbf{J} \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。ここでブロック行列の各行列要素は $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_b - \mathbf{k}_j = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_a$ とすると

$$\Gamma_{p,ia}^{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_a} = \sum_{\mu\nu} (\xi_p^{l=0} | \chi_{\mu}^{\mathbf{k}_i} \chi_{\nu}^{\mathbf{k}_a}) (C_{\mu i}^{\mathbf{k}_i})^* C_{\nu a}^{\mathbf{k}_a}, \quad J_{g,ia}^{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_a} = \sum_{\mu\nu} (\xi_g^{m=0} | r_{12}^{-1} | \chi_{\mu}^{\mathbf{k}_i} \chi_{\nu}^{\mathbf{k}_a}) (C_{\mu i}^{\mathbf{k}_i})^* C_{\nu a}^{\mathbf{k}_a},$$

$$T_{pq}^{\Delta\mathbf{k}} = (\xi_p^{\Delta\mathbf{k}} | \hat{P} | \xi_q^{\Delta\mathbf{k}}), \quad S_{ph}^{\Delta\mathbf{k}} = (\xi_p^{\Delta\mathbf{k}} | \xi_h^{\Delta\mathbf{k}}), \quad V_{gh}^{\Delta\mathbf{k}} = (\xi_g^{\Delta\mathbf{k}} | r_{12}^{-1} | \xi_h^{\Delta\mathbf{k}}) \quad (5)$$

となる。原子軌道のような局在関数 $f(\mathbf{r})$ についての電子のポワソン方程式より求められる関係式

$$\int d\mathbf{r}_2 \frac{\nabla^2 f(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = -4\pi f(\mathbf{r}_1) \quad (6)$$

より、ポワソン補助基底を含む二電子クーロン積分 $\mathbf{\Gamma}$ 、 \mathbf{S} は一電子重なり積分、 \mathbf{T} は一電子運動エネルギー積分の形に簡略化される。実空間での $\mathbf{\Gamma}$ 、 \mathbf{S} 、 \mathbf{T} 積分はクーロン積分とは異なり、基底関数中心間の距離に対して指数関数的に減衰し、そのフーリエ変換も容易に収束する。また、ガウス補助基底関数を含む二電子クーロン積分 \mathbf{J} 、 \mathbf{V} は双極子-双極子相互作用以上の高次の多重極相互作用を記述する積分であり、実空間では比較的短距離で減衰し、そのフーリエ変換も収束する。ガウス補助基底のみを使用する従来の RI-MP2 法では、クーロン積分 \mathbf{V} の収束が極めて遅く正定値性が保たれない結果、 \mathbf{V} の逆行列の計算が非常に不安定となり、正しい RI-MP2 エネルギーの計算を得ることが難しい。

一方、ポワソン・ガウス混合補助基底を用いた RI-MP2 法では、比較的短距離（中心セルから 25 Å 程度）の相互作用を露に考慮すれば各行列要素の収束値が得られ、(4)式中の逆行列の計算を安定に行うことが可能となり、結果、RI-MP2 エネルギーを安定に計算することができる。

【周期境界条件 RI-MP2 法の精度と計算速度の検証】1次元周期系としてトランスポリアセチレンを用いてテスト計算を行った。トランスポリアセチレンの構造は平田による MP2/6-31G での最適化構造 [3]を用いた。基底関数は 6-31G、補助基底関数は MOLPRO 基底関数ライブラリ [7]の VTZ ポワソン・ガウス混合基底を用いた。ガウス補助基底は基底関数中心間距離が 25 Å で \mathbf{V} の行列要素が 10^{-6} 以下に収束するように指数の値を変更して用いた。第一ブリルアンゾーンの求積は Monkhaust-Pack 法で行い、21 点をサンプルした。RHF 計算では参照ユニットセルのカットオフ法として Namur カットオフ法を適用し、21 セルを露に取り扱った。二電子積分の Schwarz 積分カットオフの閾値は 10^{-10} とした。表 1 に周期境界 RI-MP2 法と従来法で計算した MP2 電子相関エネルギーと計算時間の参照ユニットセル数依存性を示す。21 セルを用いた場合、周期境界 RI-MP2 法と従来法の MP2 相関エネルギーの誤差は 0.146 mH であり、分子系での RI-MP2 計算の誤差と同程度の大きさである。また、周期境界 RI-MP2 法と従来法の計算時間を比較すると、21 セルを用いた周期境界 RI-MP2 法の計算 (13.4 分) は 1 mH の精度を満たす従来法の計算結果 (7セル、229.4 分) と比べても 17.1 倍高速である。

表 1. トランスポリアセチレン MP2/6-31G の MP2 相関エネルギーと計算時間

	参照セルの数 (N_c)								
	5	7	9	11	13	15	17	19	21
MP2相関エネルギー [Hartree]									
周期境界条件RI-MP2					-0.187 706	-0.180 175	-0.178 010	-0.177 229	-0.176 929
周期境界条件MP2	-0.178 243	-0.177 780	-0.177 541	-0.177 392	-0.177 289	-0.177 215	-0.177 157	-0.177 112	-0.177 075
$\Delta E_{\text{MP2}(N_c) - \text{MP2}(N_c=21)}$	-0.001 167	-0.000 705	-0.000 466	-0.000 317	-0.000 214	-0.000 139	-0.000 082	-0.000 037	0.000 000
$\Delta E_{\text{RI-MP2}(N_c) - \text{MP2}(N_c=21)}$					-0.010 630	-0.003 100	-0.000 935	-0.000 154	0.000 146
計算時間 [分]									
周期境界条件RI-MP2					10.5	11.0	11.8	12.6	13.4
周期境界条件MP2	72.5	229.4	400.0	650.0	978.8	1349.5	1830.9	2436.5	3097.7
メモリ使用量 [MB]									
周期境界条件RI-MP2					42.7	42.7	42.7	42.7	42.7
周期境界条件MP2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2
ディスク使用量 [GB]									
周期境界条件RI-MP2					0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
周期境界条件MP2	19.7	38.6	63.9	95.4	133.3	177.4	227.9	284.7	347.8

【結論】ポワソン・ガウス混合補助基底を用いた二電子積分の RI 近似法を周期系に適用することにより、周期系の MP2 エネルギー計算を化学精度を保ちつつも従来法よりはるかに高速に実行可能となり、今後の大規模周期境界 MP2 計算への応用が期待される。

[参考文献] [1] S. Suhai, Phys. Rev. B **27**, 3506 (1983). [2] J. Sun and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **104**, 8853 (1996). [3] S. Hirata and S. Iwata, J. Chem. Phys. **109**, 4147 (1998). [4] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki, Chem. Phys. Lett. **208**, 359 (1993). [5] M. Katouda and S. Nagase, Int. J. Quant. Chem. **109**, 2121 (2009). [6] F. R. Manby, P. J. Knowles, and A. W. Lloyd, J. Chem. Phys. **115**, 9144 (2001).

[7] <http://www.molpro.net/info/current/basis.php>