

6-31G**基底関数に適した RI-MP2 法補助基底関数の開発

(分子研) ○田中 雅人, 河東田 道夫, 永瀬 茂

<はじめに>

近年、コンピュータ技術の発展により、量子化学計算で扱うことのできる対象が大規模になり、高精度の計算手法も用いられるようになった。一方で、高精度の量子化学計算では基底関数の増加に伴う必要とされる計算資源の増加は著しく、それらを大規模系に適用するための手法が開発されている。Resolution of the identity (RI)近似は、補助基底関数を用いて、4 中心の電子反発積分を 3 中心と 2 中心の電子反発積分に置き換えることによって、必要となる計算資源を減らすことができる。それを MP2 法へ適用した RI-MP2 法は大規模系の MP2 計算に用いられている [1]。RI-MP2 法の計算精度 (従来の MP2 法計算との誤差) は、補助基底関数に依存し、その計算時間は補助基底関数のサイズに依存する。これまでに、Ahlichs や Dunning の correlation-consistent 基底関数に適した補助基底関数が開発されている [2,3]。しかし、Pople の基底関数に対する補助基底関数の開発はなされてない。これまで、RI-MP2 計算に Pople の基底関数を用いる場合には、同様の構成の基底関数(例えば 6-31G*であれば、SVP や cc-pVDZ)用に開発された補助基底関数が代用されてきた。Pople の基底関数は、標準的な基底関数として使われてきており、現在でも大規模系の量子化学計算にも用いられている。本研究では、Pople の基底関数を用いた RI-MP2 計算の大規模系への適用を考慮し、6-31G**基底関数に適した RI-MP2 法補助基底の開発を行った。

<計算手法>

補助基底として s, p, d, f, g 型ガウス関数を用いて、第 3 周期までのいくつかの元素について 6-31G**基底関数に対して補助基底関数の軌道指数の最適化を行った。本研究で用いた補助基底関数の構成を Table 1 に示した。従来の MP2 法に対する RI-MP2 法計算の誤差 ΔI および δRI によって定義される目的関数 F を最小化することで最適化を行った。

$$F = \text{RMSD} = \sqrt{\frac{1}{N_{\text{ref}}} \sum_i^{N_{\text{ref}}} (f_i)^2}$$

$$f = \frac{\Delta I}{|E(2)_{\text{MP2}}|} + C \frac{|\delta RI|}{|E(2)_{\text{MP2}}|}$$

$$\begin{aligned} \Delta I &= -\frac{1}{4} \sum_{i,a,j,b} \frac{|\langle ij \| ab \rangle - \langle ij \| ab \rangle_{\text{RI}}|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{i,a,j,b} \frac{1}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \left(|\langle ij \| ab \rangle|^2 + |\langle ij \| ab \rangle_{\text{RI}}|^2 - 2\langle ij \| ab \rangle \langle ij \| ab \rangle_{\text{RI}} \right) \\ &= -(E(2)_{\text{MP2}} + E(2)_{\text{RIMP2}} - 2\tilde{E}(2)) \end{aligned}$$

$$\delta RI = E(2)_{\text{RIMP2}} - E(2)_{\text{MP2}}$$

ここで N_{ref} は最適化に用いた参照系の数、 C は δRI の寄与を決めるパラメータであり、Weigend らが用いた最適化の条件から $C=0.02$ とした[2]。 $E(2)_{\text{MP2}}$, $E(2)_{\text{RIMP2}}$ はそれぞれ従来法と RI-MP2 法計算で得られる電子相関エネルギーである。参照系として H については H_2 分子系を用い、その他の元素については s-f 型補助基底関数の最適化には原子系を、g 型補助基底関数の最適化には小分子系のセットを用いた。また第 2, 3 周期元素の s-d 型補助基底関数は even-tempered とした。第 3 周期元素については、1s 軌道の電子に対して frozen-core 近似を用いた。誤差の計算には、TURBOMOLE および当研究室で開発された RI-MP2 法を組み込んだ GAMESS を用いた[4]。また、数値最適化法には Powell 法を用いた[5]。最適化の条件は $F < 10^{-6}$ とした。

Table 1. 6-31G**用補助基底関数の構成

第 1 周期元素	第 2 周期元素	第 3 周期元素
3s2p1d	6s4p3d1f1g	7s5p4d2f1g

<結果と考察>

本研究で得られた 6-31G**基底関数用の補助基底を用いて、20 種類程度の β -alanine 十量体のような比較的大きな分子系について、RI-MP2/6-31G*で計算を行い、SVP および cc-pVDZ 基底関数用の補助基底関数を用いた場合との比較を行った。いくつかの分子系での δRI および用いた分子系全体での RMSD を Table 2 に示した。本研究で得られた補助基底関数は、SVP, cc-pVDZ 補助基底関数に比べて、サイズが同程度(SVP より 1 割程度大きく、cc-pVDZ より 1 割程度小さい)であるため、計算時間は同程度であるが、 δRI 誤差を一桁小さくすることができた。

Table 2. 各補助基底関数を用いた δRI 誤差の比較 (millihartree): RI-MP2/6-31G*

molecule	$E(2)_{\text{MP2}}$	δRI		
		SVP	cc-pVDZ	This work
$(\beta\text{-ala})_{10}$	-7982.668	-2.199	0.444	-0.174
Taxol	-8784.216	-1.281	0.585	-0.253
Valinomycin	-11330.033	-2.636	0.745	-0.371
C_{60}	-7837.608	2.271	1.119	0.171
RMSD		2.794	1.301	0.356

<参考文献>

- [1] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, A. Komornicki, Chem. Phys. Lett., **208**, 359-363 (1993).
- [2] F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett., **294**, 143-152 (1998).
- [3] F. Weigend, A. Kohn, C. Hattig, J. Chem. Phys., **116**, 3175-3183 (2002).
- [4] M. Katouda, S. Nagase, Int. J. Quantum Chem., **109**, 2121-2130 (2009).
- [5] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, Numerical Recipes, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.