

テンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発

(分子研¹, ブリストル大², コーネル大³) ○倉重 佑輝¹, F. Manby², J. Yang³, G.K.-L. Chan³

[序] 高次元テンソルを低次元テンソルの積和で近似するテンソル積分解は、扱うデータの構造を巧みに利用した情報圧縮法として広い応用範囲を持つ。電子状態理論においては、4中心積分を3中心積分の積和に分解するRI法やdensity fitting法、full CI係数を繰込み行列の積和に分解する*ab initio*密度行列繰込み群はその一例といえる。本研究では動的電子相関理論の波動関数係数(T amplitude)にテンソル積分解を用いた局所電子相関理論の開発を行った。

CCSD(T)法など高スケーリングな電子相関理論を大規模分子系へ適用するには、動的電子相関の局所性を利用した低スケーリングな電子相関理論の開発が不可欠である。既存の局所電子相関法の多くは局在化仮想軌道として射影原子軌道(PAO: Projected Atomic Orbital)を用いるが、これらの方法にはエネルギー曲面の非連続性や、カットオフ変数入力 of 煩雑さなどが問題として残る。本方法ではテンソル積分解により自動的に、自然な形で局所性を考慮することが可能であり、本研究では上述の問題の解決に加え、さらに効率的な局所電子相関理論の構築を目的とする。

[方法] 本研究では、テンソル積分解(TF: Tensor Factorization)局所相関法を2次摂動法に適用したTF-LMP2法の開発を行った。そのT2 amplitudeの分解には複数の組み合わせが考えられるが、本研究では $T_{ab}^{ij} = t_{\mu^i \nu^j}^{ij} C_{a\mu^i}^i C_{b\nu^j}^j$ を採用する。これは占有軌道 i, j, \dots から共通の仮想軌道空間 $\{a\}$ への励起 ($i \rightarrow \{a\}, j \rightarrow \{a\}$) を考える代わりに、占有軌道ごとに異なる仮想軌道空間 $\{\mu^i\}$ への励起 ($i \rightarrow \{\mu^i\}, j \rightarrow \{\nu^j\}$) を考えたモデルと捉えることも可能である。占有軌道 i に対して最適な仮想軌道空間 $\{\mu^i\}$ を得るため、 $C_{a\mu^i}^i$ を Hylleraas functional を用いて変分的に最適化する。また、最適化において amplitude の対角要素 ($i=j$) だけを用いた近似的な方法も開発した(対角近似)。

新たな仮想軌道に関する amplitude $t_{\mu^i \nu^j}^{ij}$ については、 $C_{a\mu^i}^i$ を決定した後に既存の PAO-LMP2 法¹と同様に射影方程式から決定する。よって解法にかかる計算コストのスケーリング等は PAO-LMP2 と共通であるが、TF-LMP2 の優位点として、(1) 占有軌道ごとに仮想軌道が最適化されているため、必要な仮想軌道の数が少なく、計算コストのプレファクターが小さい (2) PAO の欠

点であるエネルギー曲面非連続性の問題が無い (3) 入力は $\{\mu^i\}$ のサイズだけ指定すれば良く, ブラックボックスとして使える, 等が挙げられる.

[結果] 下図は PAO-LMP2 法と TF-LMP2 法の相関エネルギーに関して正準 MP2 法からの誤差を仮想軌道数に対してプロットしたものである. 対象分子はグリシン二量体, 基底関数に cc-pVTZ を用いた. TF-LMP2 法が PAO-LMP2 法より少ない仮想軌道で多くの相関エネルギーが得られることを示している. また TF-LMP2 法のグラフが滑らかなのに対し, PAO-LMP2 法の相関エネルギーは特に仮想軌道が 70 個の付近で急激に変化しており, このような振る舞いはエネルギー曲面の連続性やプロパティ計算に悪影響を及ぼすと考えられる.

他に $T_{ab}^{ij} = t_{\mu\nu}^{ij} C_{a\mu}^{(ij)} C_{bv}^{(ij)}$ という分解法²も考えられるが, 本方法は $T_{abc\dots}^{ijk\dots} = t_{\mu^i\nu^j\tau^k\dots}^{ijk\dots} C_{a\mu^i}^i C_{b\nu^j}^j C_{c\tau^k}^k \dots$ というように CCSDTQ... といった高次の電子相関理論へも容易に拡張できるのが利点である. 方法の詳細と今後の展望については当日発表する.

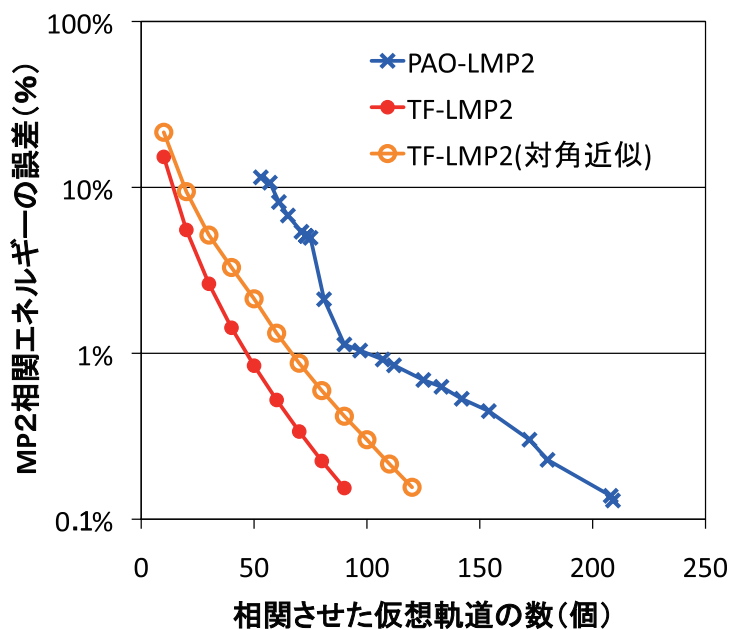


図: グリシン二量体(cc-pVTZ基底)における種々のLMP2の相関エネルギー誤差

¹ M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **111**, 5691 (1999).

² F. Neese, F. Wennmohs, and A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **130**, 114108 (2009).