

スピンスケーリングを用いたRPA関連エネルギーの改良

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)○鈴木 健生¹, 今村 穰¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

【緒言】密度汎関数理論(DFT)は低い計算コストで精度の高い結果を与えることから電子状態計算手法として広く用いられている。特に、化学結合の標準生成エンタルピーは、化学的精度の kcal/mol オーダーで再現可能である。一方、自己組織化や生体系で重要な役割を果たす van der Waals (vdW)力等の弱い相互作用の記述が悪いという欠点が知られている。DFT ではその問題に対し、低コストだが経験的である DFT-D 法や非局所的な取り扱いが可能な ALL 汎関数等様々な方法論が提案されている。当研究室でもそれを多極子展開し計算コストを大幅に削減した局所応答分散(Local response dispersion; LRD)法^[1]を開発した。また、従来の DFT とは異なるアプローチとして、電子の揺らぎを露わに考慮する波動関数理論に基づく乱雑位相近似(Random phase approximation; RPA)も提案されている。揺らぎを直接的に評価するためより本質的な解決策と期待されているが、長距離相関が良く記述できる反面、短距離相関の記述が悪いという問題点も指摘されている^[2]。そこで本研究では、その RPA の短距離相関に、Grimme らが Møller-Plesset 2 次摂動論(MP2)に対して提案した Spin component scaling (SCS)^[3]を適用し、RPA 関連エネルギーの改良を目指した。

【RPA 関連エネルギーのスピンスケーリング】RPA の関連エネルギーは以下のように得られる。

$$\Delta E^{\text{RPA}} = \frac{1}{2} \sum_{ijab} \langle ij || ab \rangle \tilde{t}_{ij}^{ab} \quad (1)$$

ここで、 $\langle ij || ab \rangle$ は反対称化された 2 電子積分であり、 i, j は占有軌道を、 a, b は非占有軌道を表す。 \tilde{t}_{ij}^{ab} はリング近似を用いて決定する。MP2 の場合は、 \tilde{t}_{ij}^{ab} を摂動的に決定する。関連エネルギーに対するスピンスケーリングは以下のように表現することができる。

$$\Delta E^{\text{corr}} = c_{\text{opp}} \Delta E_{\text{opp}}^{\text{corr}} + c_{\text{para}} \Delta E_{\text{para}}^{\text{corr}} \quad (2)$$

Grimme により提唱された SCS-MP2^[3]では、 $c_{\text{opp}} = 6/5$, $c_{\text{para}} = 1/3$ の値を用いる。SCS-MP2 は、これまでの数値検証^[3,4]から MP2 のスピン依存性を改善し、精度の高い生成エンタルピー等を与えることが示されている。

本研究では、RPA 関連エネルギーの短距離に対し同様なスピンスケーリングを行う Short-range Spin Scaled-RPA (SSS-RPA) 関連エネルギー $\Delta E^{\text{SSS-RPA}}$ を提案する。

$$\Delta E^{\text{SSS-RPA}} = \Delta E_{\text{LR}}^{\text{RPA}} + c_{\text{opp}} \Delta E_{\text{SR, opp}}^{\text{RPA}} + c_{\text{para}} \Delta E_{\text{SR, para}}^{\text{RPA}} \quad (3)$$

ここで、LR/SR は誤差関数を用いてクーロン演算子を距離分割した長距離/短距離相関項を示す。誤差関数のパラメータ μ は 0.33 である。 $\Delta E^{\text{SSS-RPA}}$ では、長距離相関項として RPA の長距離相関を用い、短距離相関項として RPA の短距離相関を平行・反平行スピンの寄与に分割し、それぞれスケールした項を用いる。 c_{opp} , c_{para} は、G2 セットの閉殻 32 分子の SCS-MP2 の短距離相関エネルギーを再現するよう最小二乗法を用いて決定した。 $c_{\text{opp}} = 1.860$, $c_{\text{para}} = 0.213$ である。

【SSS-RPA の描像：スピン成分の割合】MP2, SCS-MP2, RPA, SSS-RPA の関連エネルギーの数値検証を行った。用いた基底関数は aug-cc-pVTZ である。Table 1 に N₂ 原子の関連エネルギーを短距離・長距離ごとに平行・反平行スピンの寄与に分割した成分を示す。また、反平行スピン/平行スピンの成分比も示した。短距離相関エネルギーは長距離相関エネルギーに比べ

非常に大きいことがわかる。その長距離成分は、MP2, SCS-MP2 に比較すると相対的に RPA, SSS-RPA が大きい値を与えることがわかる。スピンの成分比をみると、短距離相関では MP2 は 3.045 であるのに対し、SCS-MP2 では 10.963 と成分比が大きくなっている。これは短距離では反平行スピンの寄与が小さくなるという従来の物理的描像^[2]に一致する。一方、RPA の短距離相関エネルギーのスピンの寄与比は 1.159 であり、その物理的描像に反する。スピンスケーリングを行った SSS-RPA では、短距離において SCS-MP2 と同程度の割合に改善されていることが確認できる。また SCS-MP2 では長距離のスピンの寄与比も大きくなっているが、SSS-RPA の長距離成分ではスピンに対する依存性が小さくなるという描像^[2]に矛盾しない結果を与えることがわかる。

Table 1. N₂ correlation energies (in hartree)

Range		MP2		SCS-MP2		RPA		SSS-RPA	
		Value	Ratio	Value	Ratio	Value	Ratio	Value	Ratio
Short	opposite	-0.305	3.045	-0.366	10.963	-0.188	1.159	-0.349	10.131
	parallel	-0.100		-0.033		-0.162		-0.034	
Long	opposite	-0.003	1.375	-0.003	4.949	-0.013	0.722	-0.013	0.722
	parallel	-0.002		-0.001		-0.018		-0.018	
Full	opposite	-0.308	3.015	-0.369	10.853	-0.201	1.114	-0.363	6.865
	parallel	-0.102		-0.034		-0.181		-0.053	

【SSS-RPA の数値検証：相関エネルギー】 G2 セット分子の相関エネルギーについての数値検証を示す。MP2, SCS-MP2, RPA, SSS-RPA の相関エネルギーと CCSD(T)相関エネルギーからの差分を Fig. 1 に示す。基底関数は cc-pVTZ である。横軸は、各分子の相関エネルギーが大きくなるように分子を並べた。RPA, MP2, SCS-MP2 では、大きな相関エネルギーを与える分子の誤差が大きくなるが、SSS-RPA では分子の相関エネルギーの大きさに依存せず少ない誤差を与える。これは、SCS-MP2 とは異なり SSS-RPA では RPA の長距離により長距離相関を正しく記述できたためと考えられる。

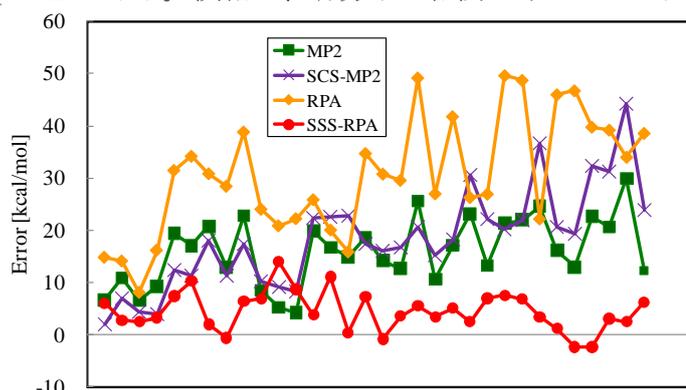


Fig. 1. Correlation energy errors to CCSD(T)

【SSS-RPA の数値検証：弱い相互作用】

Fig. 2 に Ne ダイマーの相互作用エネルギーのポテンシャルカーブを示す。計算手法は RPA, CCSD(T), SSS-RPA であり、それぞれ BSSE 補正をしている。基底関数は 6-311G(d)+分散関数 SPDF(0.3) である。RPA の相互作用エネルギーは CCSD(T)の値よりも過大評価しているのに対し、SSS-RPA では CCSD(T)に非常に近い値を与える。以上のことから、RPA の短距離成分をスピンスケーリングすることにより相互作用の記述の改善も図れることがわかる。

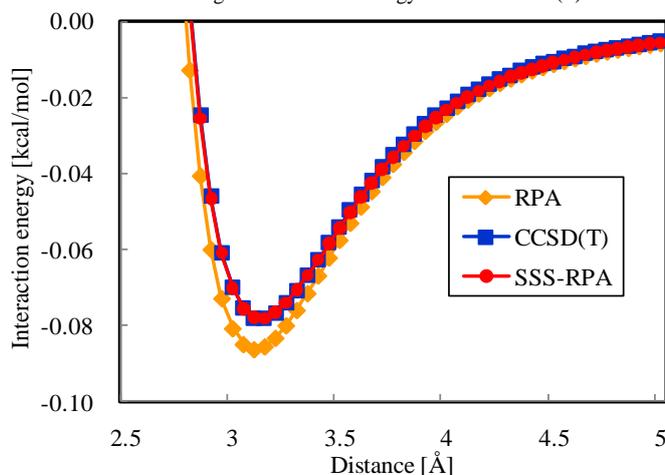


Fig. 2. Interaction energy curves of Ne dimer

[1] T. Sato and H. Nakai, J. Chem. Phys. **131**, 224104 (2009). [2] 高田康民、多体問題、朝倉書店 [3] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 9095 (2003). [4] S. Grimme, J. Chem. Phys. **118**, 20 (2003).