

局在化対自然軌道に基づく高速結合クラスター理論の開発

¹名大院・理, ²マックスプランク石炭研○齋藤 雅明¹, ネーゼ フランク²**A near linear-scaling, efficient and accurate Coupled-Cluster theory using domain-based local pair-natural orbitals**○Masaaki Saitow¹, Frank Neese²¹Department of Chemistry, Nagoya University, Japan²Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany

【Abstract】 The Coupled-Cluster method truncated after single and double excitations with perturbative triples (CCSD(T)) is regarded as a “gold-standard” approach, enabling to provide reaction energies with chemical accuracy. Despite its high accuracy, the applicability of the CC methods has been limited only to small molecules. In this talk, we show a reduced-scaling implementation of the CC methods in the so-called domain-based local pair-natural orbital framework (DLPNO-CCSD and DLPNO-CCSD(T)) and its extension to open-shell species. The DLPNO-CC methods are applicable to large, real-life systems composed of a few hundred atoms with triple zeta basis set. We further extend the current scheme into the various first-order properties and show the hyperfine coupling constants calculated by DLPNO-CCSD wave function are more accurate than the widely-used DFT-based ones.

【序】 結合クラスター理論 (CCSD及びCCSD(T)法) は, 高精度な電子相関理論であり, 十分に大きな基底関数と組み合わせる事で, 多くの分子系に対して化学的精度でエネルギーを与える. しかしながら, CCSD及びCCSD(T)法の演算量はそれぞれ, 分子のサイズに対して, 6乗及び7乗で増大する. その為, これらの方法論を適用可能な分子のサイズは高々30原子程度に限られてきた. Neeseらは, 局在化された占有分子軌道に対して, MP摂動理論を用いて, 局在化対自然軌道 (PNO) で仮想空間を展開し, 線形スケーリングな局在化CCSD法を開発した (DLPNO-CCSD). [1] 高効率に実装されたDLPNO-CCSD法は, 正準CCSD法の持つ高いスケーリング特性を打ち破り, PC一台を用いて, 数百原子程度から成る, 実在的な巨大分子系を数時間から数日で計算可能である. またDLPNO-CCSD法は, 正準CCSD相関エネルギーの99.9%を再現する. しかしながら, これまでのところ, DLPNO-CCSD法は, 閉殻分子に対してのみ定式化されていた. そこで本講演では, DLPNO-CCSD法の開殻分子への拡張について報告する (UHF-DLPNO-CCSD). [2,3] 本研究では, NEVPT摂動論を用いて開殻PNO空間を構築する為に, 閉殻系へ用いた際には, 既存のRHF-DLPNO-CCSD法と同一な結果を与える. 従って, 結果として得られるUHF-DLPNO-CCSD法は, 既存のDLPNO定式化の, 開殻系への自然な拡張である.

【理論】 CC法では電子相関エネルギーにおける主要な寄与である2電子励起項は, 個々の占有軌道対毎の相関エネルギー (対相関エネルギー) の和として与えられる.

$$E_{\text{corr}} = \sum_{ia} F_i^a t_a^i + \frac{1}{4} \sum_{ij} \left[\sum_{ab} ((ia|jb) - (ib|ja)) \tau_{ab}^{ij} \right]$$

占有分子軌道をPipek-Mezey法などを用いて局在化すると、互いに離れて局在化された軌道対間の対相関エネルギーはほぼゼロとなる。DLPNO-CC法では、対相関エネルギーを全ての局在化占有軌対に対して低次摂動論で評価し、重要でない軌道対を計算から除外する (prescreening)。続いてprescreeningを生き残った個々の軌道対に対して、仮想自然軌道 (PNO) を構築し、占有数が小さなPNOを打ち切る。DLPNO基底では、CC相関エネルギーは、以下の式で与えられる。

$$E_{\text{corr}} = \sum_i \sum_{a_i} F_i^{a_i} t_{a_i}^i + \frac{1}{4} \sum_{ij}^{\text{survived}} \left[\sum_{a_{ij} b_{ij}} ((i a_{ij} | j b_{ij}) - (i b_{ij} | j a_{ij})) \tau_{a_{ij} b_{ij}}^{ij} \right] + \Delta E_{\text{weak}} + \Delta E_{\text{PNO}}$$

異なる軌道対に属するPNOは互いに非直交である。故に、高効率なDLPNO-CC実装には、既存の正準CC実装を使い回すことはできない。RHF-DLPNO-CCSD法ではPNOは1次の制限付MP摂動論 (RMP-PNO) を用いて決定する。開殻PNOの構築に、非制限MP摂動論を用いた場合、得られるPNO空間がRMP-PNOによるものと一致しない。[4] そこで本研究では、開殻PNOの構築にAngeliらによるNEVPT摂動論を用いた。その結果、閉殻分子系に用いた場合、RHF-DLPNO法と同一なエネルギー及び波動関数を与えるUHF-DLPNO法の開発に成功した。[2] またUHF-DLPNO-CCSD Λ -方程式の定式化及びプログラム実装にも成功した。[3] これにより大規模な開殻分子系の高精度なエネルギー及びプロパティ計算が可能となった。

【結果・考察】 3重項アルカン鎖 ($C_n H_{2n+2}$) に対するUHF-DLPNO-CCSDと、RIJCOSX-UHFとの計算時間の比較を示す。基底関数にはdef2-TZVPPを用いた。RIJCOSX-UHFの計算時間は、アルカン鎖の長さに対してほぼ2乗のオーダーで増加する。一方で、UHF-DLPNO-CCSDは1.2乗でスケールする事が分かる。Fig. 1の横軸の括弧内に、アルカンラジカルの原子軌道数を示す。一度のDLPNO-CCSD計算において、最も計算

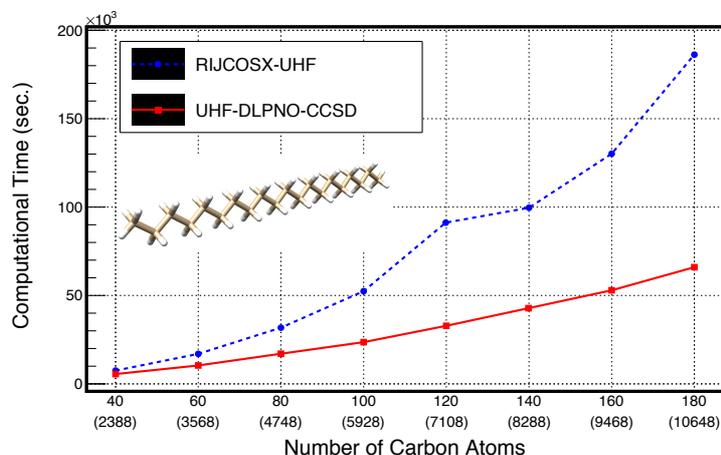


Fig. 1 UHF-DLPNO-CCSD法とRIJCOSX-UHF法との計算時間の比較。

時間を要するのは、CCSDに先行するRI-SCFステップである事が分かる。この事から、DLPNO-CCSD法は、反応計算及びプロパティ計算に最も広く用いられている、RI-DFTの強力な代替手段となる得ることが示唆される。

【参考文献】

- [1] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **144**, 024109 (2016).
- [2] M. Saitow, U. Becker, C. Riplinger, E. F. Valeev, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **146**, 164105 (2017).
- [3] M. Saitow and F. Neese *J. Chem. Phys.* **149**, 034104 (2018).
- [4] A. Hansen, D. G. Liakos, and F. Neese, *J. Chem. Phys.* **135**, 214102 (2011).