

露に related 電子状態理論の発展 (名大院情報科学) 天能精一郎

量子化学では多くの研究グループが“より大きな系を”より精密に”計算可能な手法を確立し、多くの実験研究を理論的手法で置き換えるという目標に向かって開発競争を進めている。次世代分子軌道理論で最も重要なキーワードはリニアスケーリング(Linear Scaling)と露に related (Explicitly correlated) 手法であり、今後十年間は非経験的分子軌道法で大街路となると予想されている。ここでは後者の発展を総括的に報告する。

1. 緒言

高速計算機の発達に伴い、高精度分子軌道理論の開発が 1980 年頃から精力的に行われてきた。結合クラスター理論やその応答理論、多参照配置間相互作用法が多くのプログラムパッケージに採用され、高い信頼度で幾何構造や励起エネルギー、反応熱を計算する事が可能となっている。一方、これらの手法で本質的である電子の短距離相関の取り扱いは、一電子基底関数の角運動量子数に対する収束性が $(L+1)^{-3}$ と極めて遅い事が知られている。最近の研究から、頻繁に使用されている二倍分極基底関数では二～三原子分子の原子化エネルギーですら 10-30kcal/mol の系統的な基底関数打ち切り誤差を生じ、化学的精度と呼ばれる 1 kcal/mol 程度の誤差内で実験を再現するためには cc-pCV5Z や 6Z といった十倍規模の基底関数系を用いなければならない事が分かってきた。このような理論計算が現実には可能なのは数原子分子に限られ、応用量子化学の分野では分子軌道理論の真価が発揮しきれていないというのが現状である。

2. 露に related 理論

2.1 カスプ条件とジェミナル展開

二体相関が本質的な動的電子相関を一電子基底関数の積和で近似する事は明らかに非効率的である。これを直接的に改善するのが露に related 二体関数 (ジェミナル) の導入である。電子相関に対する近距離での漸近的振る舞いは、一重項と三重項対についてそれぞれ一次摂動から導かれる s -波と p -波のカスプ条件として知られている[1]。

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \left[\frac{r_{12}}{2(j+1)} + O(r_{12}^2) \right] \Psi^{(0)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (1)$$

ここで j は相対座標を極座標で表した時の角運動量子数であり、一重項と三重項対について 0 と 1 の値を取る。この電子間距離に線形な相関は原点で滑らかでないので、占有対関数に短距離で電子間距離を乗じた二体基底関数を加えれば CI 展開の収束性を著しく改善出来る。古くから小さい原子・分子の精密計算には Hylleraas CI[2]や露に related ガウス型ジェミナル(GTG)[3]を用いた多体摂動論が用いられてきたが、三電子や四電子積分のために実際の化学の問題の応用される事が困難であった。変分モンテカルロ法ではこれらを数値的に扱う事で困難さを避けている。ジェミナルで相似変換された有効ハミルトニアンを用いる Transcorrelated 法[4]も相互作用が三体で閉じるというメリットがあるが、得られる解は変分的ではない。

2.2 多電子積分の取り扱い

大きな技術革新は R12 理論で導入された RI(the Resolution of identity)[5]である。RI では三電子や四電子積分を二電子積分の積和で展開する。

$$\langle pqr | X(r_{12}) Y(r_{13}) | stu \rangle \equiv \sum_v \langle pq | X(r_{12}) | vt \rangle \langle v r | Y(r_{13}) | su \rangle \quad (2)$$

これにより、露に related 理論の計算時間は通常の一電子基底関数展開と同等のスケーリングとなり、幅広い応用が可能な手法となった。中間関数 v の角運動量子数は二次の摂動論の場合、 $3L_{occ}$

で収束する。ここで L_{occ} は占有軌道の角運動量子数である。従って、遷移金属の d-殻を含むような系の計算には i-殻までの中間関数が形式上必要である。我々は三中心積分を用いた密度フィットと RI を組み合わせた以下の標識を提案した。

$$\langle pqr | X(r_{12})Y(r_{13}) | stu \rangle \cong \sum_{Av} \langle p | A | s \rangle \langle Aq | X(r_{12}) | vt \rangle \langle vr | Y(r_{12}) | lu \rangle \quad (3)$$

密度フィットは当初 Manby によって R12 法に適用されていたが[6] 高速化の目的であり収束性は改善されていない。新たな標識では中間関数の角運動量子数が $2L_{occ}$ で収束し、著しく精度が高められる事が示された[7]。密度フィットについては今後も発展が期待される。

2.3 スピンコンタミネーション

量子モンテカルロ法や Transcorrelated 法で用いられる相関因子 $C = \exp[G]$ の推進演算子はスピン空間座標に依存した形をしている。

$$G = \sum_{i>j} g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \quad (4)$$

これらの方法で用いられてきた推進演算子 G は反平行スピンの一重項と三重項対関数を区別しないので二つのカスプ条件を同時に満たす事が出来ず、スピンコンタミネートした解が最安定となる。最近我々は、空間座標を交換する演算子 p_{ij} を含むスピンフリーの推進演算子

$$\bar{G} = \sum_{i>j} [\bar{g}^{(d)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \bar{g}^{(x)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) p_{ij}] \quad (5)$$

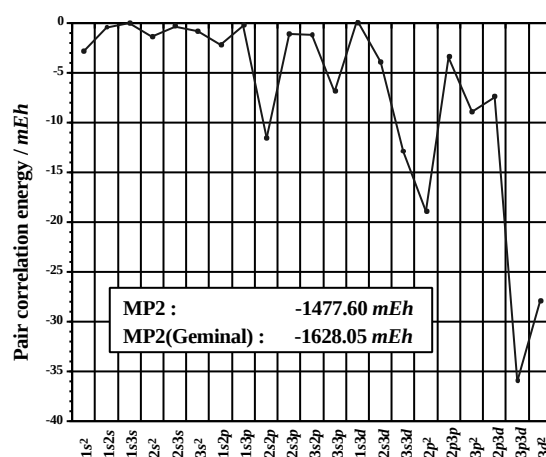
が二つのカスプ条件を完全に満たす事を示した[8]。カスプ条件から各ジェミナルは漸近的に

$$\bar{g}^{(d)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{3}{8} r_{12} + O(r_{12}^2), \quad \bar{g}^{(x)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{8} r_{12} + O(r_{12}^2), \quad (6)$$

となる。これを短距離ジェミナルと組み合わせる事により露に相関した方法の理論構成が簡素化され、結合クラスター理論や多参照 CI 法などへの適用が著しく容易になる。

3. 数値的な有用性

一例として(21s15p12d8f4g)基底を用いた一価の銅原子に対する二次摂動対相関エネルギーを通常の MP2 値からの差として示す。短距離ジェミナルを用いた場合、通常の基底関数展開ではかなり大規模な基底関数を用いても再現出来なかった約 100kcal/mol (150mEh) の相関エネルギーを取り込む事が可能となっている。当日は、多参照配置間相互作用法に適用した反応熱や励起エネルギーの結果も合わせて講演を行う。



- [1] T. Kato, Commun. Pure Appl. Math. **10** 151 (1957); R. T. Pack and W. Byers-Brown, J. Chem. Phys. **45** 556 (1966); W. Kutzelnigg and J. D. Morgan III, J. Chem Phys. **96** 4484 (1992) [2] E. A. Hyleraas, Z. Phys. **54** 347 (1929) [3] K. B. Wenzel, J. G. Zabolitzky, K. Szalewicz, B. Jeziorski and H. J. Monkhorst, J. Chem. Phys. **85** 3965 (1986) [4] S. F. Boys and N. C. Handy, Proc. Roy. Soc. A. **310** 43 (1969); S. Ten-no and O. Hino, International Journal of Molecular Sciences **3** 459 (2002), and references therein. [5] W. Kutzelnigg, W. Klopper, J. Chem. Phys. **94** 1985 (1991) [6] F. R. Manby, J. Chem. Phys. in press (2003) [7] S. Ten-no and F. R. Manby, J. Chem. Phys. in press (2003) [8] S. Ten-no to be submitted.