

大規模分子系に対する MP2 摂動法の開発

(東大院工¹⁾・JST, PRESTO²⁾) ○中嶋隆人^{1,2)}, 平尾公彦¹⁾

緒言

近年のコンピュータ技術の急速な進歩により、科学の諸分野において大次元問題を高速に取り扱うことが可能になってきた。それに伴って、量子化学においては大規模な分子系を高精度に取り扱うことが現在の最大の関心となっているといっても過言ではないだろう。そのためにはコンピュータ技術を有効に活かすだけでなく、大規模な分子系の計算に適した分子理論をあわせて展開していく必要がある。大規模な分子系を取り扱うために、さまざまな量子化学的手法がこれまでに開発されている。中でも、2次 Møller-Plesset (MP2) 摂動法はもっとも計算コストの低い電子相関法であるので、大規模分子の高精度計算を目指して MP2 法に対する幾つかの高速計算手法が提案されている。代表的な大規模 MP2 計算法としては、resolution of the identity MP2 (RI-MP2) 法、pseudospectral MP2 (PS-MP2) 法、local MP2 (LMP2) 法、Laplace-transform MP2 (LT-MP2) 法が考えられているが、これらには一長一短がある。本発表ではこれらの手法の短所を補いつつ、長所を伸ばすことのできる新しい大規模 MP2 法である RILL-MP2 法を紹介する。

RILL-MP2 法

ここでは簡単のために閉殻系 MP2 法を考える。閉殻系の MP2 法への拡張は容易である。通常の MP2 法での MP2 電子相関エネルギーは、

$$E_{\text{MP2}} = - \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{ab}^{\text{vir}} \frac{(ia|jb) [2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (1)$$

となる。一方、RILL-MP2 法において MP2 エネルギーは、

$$E_{\text{RILL-MP2}} = - \sum_{[i^{\text{LLT}} j^{\text{LLT}}] \cup [a^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}}]} \int_0^\infty \left(i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}} \right)_{\text{RI}} \left[2 \left(i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}} \right)_{\text{RI}} - \left(i^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} \right)_{\text{RI}} \right] dt \quad (2)$$

で与えられる。ここで、分子軌道 $|i^{\text{LLT}}\rangle$ や $|a^{\text{LLT}}\rangle$ は、SCF 計算により得られた正準軌道 (CMO) に対し Laplace 変換を施した分子軌道 (LT-MO)

$$|i^{\text{LT}}(t)\rangle = |i\rangle \exp(\epsilon_i t/2), \quad |a^{\text{LT}}(t)\rangle = |a\rangle \exp(-\epsilon_a t/2) \quad (3)$$

を Boys や Pipek-Mezey などの局在化手法により局在化させた分子軌道 (LLT-MO) である。 $[i^{\text{LLT}} j^{\text{LLT}}]$ は空間的に近接している $|i^{\text{LLT}}\rangle$ と $|j^{\text{LLT}}\rangle$ の集合を表す。具体的には $|i^{\text{LLT}}\rangle$ と $|j^{\text{LLT}}\rangle$ の同一原子上の Mulliken population が、あるしきい値 λ より両方大きい場合に組と見なしている。 $[i^{\text{LLT}} j^{\text{LLT}}] \cup [a^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}}]$ は、局在化した占有軌道対と仮想軌道対の和集合である。また、式(2)中の MO 積分は RI 近似を用いて、

$$\left(i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | j^{\text{LLT}} b^{\text{LLT}} \right)_{\text{RI}} = \sum_P B_{ia}^P B_{jb}^P, \quad B_{ia}^P = \sum_Q \left(i^{\text{LLT}} a^{\text{LLT}} | Q \right) (Q | P)^{-1/2} \quad (4)$$

で近似する。ここに、 P と Q は補助基底関数である。RILL-MP2 法では Laplace 変換を用いるために区間 0 から ∞ の積分が必要になるが、この積分は数個 (通常 5-10 点) の求積点による数値積分により評

価することができる.

$$E_{\text{RILL-MP2}} = -\sum_{\alpha} w_{\alpha} e_2^{\alpha} \quad (5)$$

$$e_2^{\alpha} = \left(i_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) a_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) | j_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) b_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) \right) \left[2 \left(i_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) a_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) | j_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) b_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) \right) - \left(i_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) b_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) | j_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) a_{\alpha}^{\text{LLT}}(t_{\alpha}) \right) \right] \quad (6)$$

RILL-MP2 法の特徴は以下のとおりである.

- 1) 局在化軌道を用いることで, 短距離力である電子対相関を効率的に見積もることができる.
- 2) 式(3)中の指数関数は CMO を縮める役割をし, 結果的に原子軌道の形に似た分子軌道になる. そのような分子軌道に対して Boys 等の局在化手法が有効に働くので, LLT-MO を容易に得ることが可能である.
- 3) LT-MO を用いた MP2 エネルギーの表式は軌道エネルギーをあらわに含まないで, 軌道間のユニタリ変換に対してエネルギー不変である. そのため, エネルギー評価に対し LLT-MO を straightforward に用いることができる. 従来の LMP2 法で必要となる大規模な線型方程式を解いたり, 大次元行列を対角化したりする必要が RILL-MP2 法ではない.
- 4) RI 近似を用いることでディスクやメモリ容量の計算機資源を減らすことができるため, 大規模な分子の取扱いが可能である.

計算結果

ここでは RILL-MP2 法の計算例として, グリシンポリペプチドの計算時間を従来の MP2 法の結果と一緒に下図に示す. この図には幾つかの大規模 MP2 法の計算時間もあわせて示してある. RILL-MP2 法は通常の MP2 法やその他の大規模 MP2 法と比べて, 分子が大きくなるのにしたがって高速な計算が実現できることがわかる. また詳細は当日に譲るが, どんな大きさの分子系に対しても得られる精度は一定で, 精度を落とすことなく計算が実現できることがわかっている. 当日は理論の詳細とあわせ, 大規模分子系の計算結果の詳細を示す.

