2C06　　露に相関したスレーター型ジェミナル理論

（名大院、情報科学）天能精一郎

1. 緒言

MP2 や CCSD, CCSD(T)を始めとする非経験的分子軌道法の相関した手法では，相関エネルギーの収束性が $(L+1)^{-3}$ と極めて遅い事が知られている。ここで L は一電子基底関数の最大角運動量子数である。多くの分子軌道計算で cc-pVDZ などの二倍分極基底関数が用いられているが，これらの小さな基底関数系では 2－3 原子分子の原子化エネルギーに対してすら 10－30 kcal/mol の打ち切り誤差を生じる事が報告されている。相関した手法の計算時間は基底関数に対して 4－5 乗で大きくなるため，1 kcal/mol 程度の化学的精度で実験を予測可能な一電子基底関数を現実の応用研究で投入する事は現実的でない。

この問題を解決するために，露に相関した理論(Explicitly correlated electronic structure theory)の研究が近年精力的に行われている。露に相関した理論の狙いは，通常の一電子基底関数に加え，電子間距離が小さい領域でのカスプ条件[1]を満たすための二電子基底関数を補助的に用いて相関エネルギーの収束を速める所にある。これまで電子間距離に線形な二電子関数(R12)[2]やガウス型ジェミナル(GTG)[3]およびその線形結合[4]を用いた手法の議論がなされてきた。本研究では、最近新たに開発された露に相関したスレーター型ジェミナル理論[5]について発表する。

2. 露に相関したスレーター型ジェミナル理論

本研究で用いるスレーター型ジェミナル(STG)は以下で与えられる。

$$f_{12}^{(\mathrm{STG})} = -\frac{r_c}{2}\exp(-\frac{r_{12}}{r_c}) \tag{1}$$

ここで r_c は二体関数をスケールする距離パラメータであり，通常 $r_c = 1$ である。露に相関した理論では，三電子積分や四電子積分が現れるが，Resolution of the identity[2]や求積法[4]を用いて二電子積分の積和で計算するのが効率的である。二次の摂動理論では新たに 5 種類の二電子積分を求める必要があるが，STG に対する分子積分は全て以下の特殊関数から導出することができる[5]。

$$G_m(T,U) = \int_0^1 dt t^{2m} \exp[-Tt^2 + U(1-t^{-2})] \quad (m = -1, 0, 1, ...) \tag{2}$$

STG には R12 や GTG と比較して明らかな優位性がある。その第一点は短距離性であり，R12 のように非物理的な長距離相関を招かず，大規模計算にも有利である。又，GTG のようにカスプ条件を近似的に満たすための冗長な線形結合を取る必要が無いので高速な演算が可能である。

手始めに MP2 法に STG を応用した。一次波動演算子は一電子軌道で張られた $\Omega_O^{(1)}$ と露に相関した部分からなる $\Omega_G^{(1)}$ との和で表される。

$$\Omega^{(1)} = \Omega_O^{(1)} + \Omega_G^{(1)} \tag{3}$$

ここで $\Omega_G^{(1)}$ は Rational generator[4]の完全基底に対する励起ブロックであり，

$$\Omega_G^{(1)} = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta ij} \langle \alpha\beta | \bar{G}_{12} | ij \rangle E_{\alpha i} E_{\beta j} \tag{4}$$

$E_{\alpha i}$ はユニタリー群の推進演算子である。励起ブロックの行列要素は STG を用いて以下で与えら

れる。

$$\langle \alpha\beta | \bar{G}_{12} | ij \rangle = \frac{3}{4} \langle \alpha\beta | f_{12}^{(\mathrm{STG})} | ij \rangle + \frac{1}{4} \langle \alpha\beta | f_{12}^{(\mathrm{STG})} | ji \rangle \tag{5}$$

以上の波動演算子を用いることにより，一重項と三重項対に対する sー波と pー波のカスプ条件[1,4]が自動的に満たされ，基底関数展開の収束性を著しく速めることが出来る。

3. 結果

一例として aug-cc-pCVXZ 基底(X=D,T,Q)を用いて計算された 5 種類の化学反応熱に対する MP2 の寄与を Table I に示す。pcV(56)Z は外挿法による完全基底関数極限の推測値である。露に相関した MP2-GTG と MP2-STG では aug-cc-pCVDZ のような小さな基底関数を用いても，平均誤差は 2 KJ/mol 程度であり，通常の MP2 法と比べ格段の改善が見られる。MP2 で基底関数に *i*-軌道までを含む pcV6Z ですら 1 KJ/mol の誤差が残っているのに対し，露に相関した手法では *f*-軌道までを含む aug-cc-pCVTZ でその精度を上回っている。全ての計算で STG は GTG よりも高速であった。当日はその詳細を発表する。

Table I. MP2 components of reaction energies (KJ/mol) with the aug-cc-pCVXZ basis sets [a)]

Method	Reaction	X=D	(| Δ*E* |)	X=T	(| Δ*E* |)	X=Q	(| Δ*E* |)	pcV6Z	(| Δ*E* |)	pcV(56)Z
MP2 [b)]	R13	23.2	(1.8)	21.7	(3.3)	23.2	(1.8)	24.4	(0.6)	25.0
	R14	-67.3	(12.1)	-75.2	(4.2)	-77.6	(1.8)	-78.9	(0.5)	-79.4
	R15	28.0	(13.4)	21.3	(6.7)	16.4	(1.8)	15.5	(0.9)	14.6
	R16	-143.4	(22.5)	-155.8	(10.1)	-161.6	(4.3)	-164.4	(1.5)	-165.9
	R17	231.2	(28.2)	212.5	(9.5)	205.6	(2.6)	204.3	(1.3)	203.0
	Ave.		15.6		6.8		2.5		1.0	
MP2-GTG [b)]	R13	18.4	(6.6)	23.5	(1.5)	25.3	(0.3)	-	-	25.0
	R14	-79.8	(0.4)	-79.8	(0.4)	-79.0	(0.4)	-	-	-79.4
	R15	13.2	(1.4)	14.7	(0.1)	14.6	(0.0)	-	-	14.6
	R16	-164.8	(1.1)	-165.0	(0.9)	-165.3	(0.6)	-	-	-165.9
	R17	204.1	(1.1)	202.4	(0.6)	203.5	(0.5)	-	-	203.0
	Ave.		2.1		0.7		0.4			
MP2-STG	R13	23.7	(1.3)	25.7	(0.7)	25.8	(0.8)	-	-	25.0
	R14	-78.7	(0.7)	-78.9	(0.5)	-79.0	(0.4)	-	-	-79.4
	R15	15.4	(0.8)	14.3	(0.3)	14.3	(0.3)	-	-	14.6
	R16	-164.3	(1.6)	-165.0	(0.9)	-165.7	(0.2)	-	-	-165.9
	R17	206.6	(3.6)	203.2	(0.2)	203.9	(0.9)	-	-	203.0
	Ave.		1.6		0.5		0.5			

[a)] The numbers in the parentheses are absolute displacements from the two-point extrapolation results, pcV(56)Z.
[b)] The result of numerical MP2 and MP2-GTG [4]

[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] W. Kutzelnigg, W. Klopper, J. Chem. Phys. **94** 1985 (1991)

[3] K. B. Wenzel et al., J. Chem. Phys. **85** 3965 (1986)

[4] S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121** 117 (2004)

[5] S. Ten-no, Chem. Phys. Lett., to appear (2004)