

DM-Laplace MP2: 密度行列に基づく MP2 計算法の実証

○小林 正人、中井 浩巳

早稲田大学理工学部化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】

MP2 計算は最も簡単に電子相関の効果を取り込むことができる分子軌道法であり、大規模系の計算も実際に行うことの可能な手法である。これまで、多くの研究者がMP2 相関エネルギーを高速に求める手法の開発を行ってきた。その一つにLaplace変換MP2 法^[1-3]があり、この手法を用いて計算コストを系の大きさに対して線形まで落とすことが可能である。Laplace変換MP2 法も含め、一般的にMP2 相関エネルギーを求めるためには、Hartree-Fock (HF)軌道とその軌道エネルギーを求める必要がある。通常、HF計算のコストは $O(N^2-3)$ であり、従って真に大規模系のMP2 計算を行うためには、HF計算のコストも同時に線形にしなくてはならない。しかしながら、HF計算のlinear-scaling法のほとんどはHF軌道や対応する軌道エネルギーを求めることができない。

最近Laplace変換MP2 法の発展形として、HF軌道ではなくHF密度行列(DM)を用いてMP2 エネルギーを計算するDM-Laplace MP2 法がSurjánにより提案された^[4]。我々はDM-Laplace MP2 法をGAMESSにインプリメントしたので、その効果的な実装方法と有用性について報告する^[5]。さらに、HF計算のlinear-scaling法との組み合わせが可能であるか検証を行い、その一つであるdivide-and-conquer (DC)法^[6,7]との組み合わせ計算(DC-MP2 計算)を行ったので、併せて報告する。

【DM-Laplace MP2 法と DC-MP2 法】

閉殻系の MP2 相関エネルギー $E_{\text{corr}}^{(2)}$ は、その分母を Laplace 変換することにより、(1)式のような表式に書き表すことができる。

$$E_{\text{corr}}^{(2)} = - \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{vir}} \frac{(ia | jb)[2(ia | jb) - (ib | ja)]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \\ = - \int_0^\infty \left\{ \sum_{\gamma\delta\kappa\varepsilon} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} X_{\mu\gamma} Y_{\nu\delta} X_{\kappa\lambda} Y_{\varepsilon\sigma} (\gamma\delta | \kappa\varepsilon)[2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] \right\} ds \quad (1)$$

ここで \mathbf{X} と \mathbf{Y} はエネルギー重み付き密度行列である。DM-Laplace MP2 法によると、 \mathbf{X} と \mathbf{Y} は AO ベースの HF 電子密度行列 \mathbf{P} と空孔密度行列 \mathbf{Q} を用いて、以下の(2)式のように表すことができる。

$$\mathbf{X}(s) = e^{s\mathbf{P}}\mathbf{P}, \quad \mathbf{Y}(s) = e^{-s\mathbf{Q}}\mathbf{Q} \quad (2)$$

これにより、密度行列だけを用いてMP2 エネルギーを求めることが可能となった。さらにここで表れる密度行列をDC-HF計算により得られるものに置き換えることにより、DC法に基づくMP2 エネルギーを求めることができる。表 1 にバッファ半径 r_{buf} を変えたときのベンゼンのDC-MP2 エネルギーを示す。 $r_{\text{buf}} = 3.5 \text{ \AA}$ のときはDC-HFエネルギーが 40 mhartree以上の誤差を含んでおり、MP2 エネルギーも正しく再現できていない。しかし十分な大きさのバッファを取れば、DC-MP2 法は通常のMP2 エネルギーをmhartreeの精度で再現することがわかった。

Table 1. DC-MP2 energy of the benzene molecule [hartree].

$r_{\text{buf}} [\text{\AA}]$	E_{HF}	$E_{\text{corr}}^{(2)}$	E_{MP2}	diff.
3.5	-230.666714	-0.660447	-231.327161	-0.180396
4.0	-230.624069	-0.524432	-231.148501	-0.001736
4.5	-230.627194	-0.524249	-231.151443	-0.004678
5.0	-230.623684	-0.523071	-231.146755	0.000010
MP2	-230.623696	-0.523069	-231.146765	

[1] J. Almlöf, Chem. Phys. Lett. **181**, 319 (1991).[2] M. Häser, Theor. Chim. Acta **87**, 147 (1993).[3] P. Y. Ayala and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **110**, 3660 (1999).[4] P. R. Surján, Chem. Phys. Lett. **406**, 318 (2005).[5] M. Kobayashi and H. Nakai, Chem. Phys. Lett. **420**, 250 (2006).[6] W. Yang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1438 (1991).[7] W. Yang and T.-S. Lee, J. Chem. Phys. **103**, 5674 (1995).