

## 局在化仮想分子軌道による高効率な多参照摂動理論の開発と応用

(名大院理<sup>1</sup>) ○植村 和真<sup>1</sup>・齋藤 雅明<sup>1</sup>・柳井 毅<sup>1</sup>

Development and application of highly efficient multi-reference perturbation theory using localized virtual molecular orbitals (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Nagoya University)

○Kazuma Uemura,<sup>1</sup> Masaaki Saitow,<sup>1</sup> Takeshi Yanai,<sup>1</sup>

The CASPT2 method is a multi-reference perturbation theory, which is accurate method applicable to complex electronic states beyond the reach of the DFT level of theory. However, the applicability is limited to about 50 atoms due to its high computational cost. The local pair-natural orbital (PNO) framework solves this problem by using the locality of electron correlation (PNO-CASPT2 method). Previous studies have suggested that use of the conventional atom-based domain construction schemes result in a large number of localized virtual MOs (LVMOs) in the PNO framework. Therefore, the conventional PNO-CASPT2 method uses the non-orthogonal and linearly-dependent projected atomic orbitals (PAOs) instead of the LVMOs. However, the LVMOs are a set of more mathematically well-behaved and more local functions than the PAOs. In this study, we find that there is a problem with the atom-based domain construction scheme of the conventional method and have successfully developed a highly efficient LVMO-PNO-CASPT2 method by introducing differential overlap integrals for the domain construction.

The benchmark calculations for  $C_6H_5C_nH_{2n+1}$  shows that the LVMO-PNO-CASPT2 method reproduces the conventional CASPT2 results more accurately than the conventional PAO-based variant, while the domain size remains smaller. This suggests that LVMOs are more suitable basis for describing dynamic correlation than PAOs used in the PNO framework.

*Keywords* ; Multi-reference perturbation theory, Electron correlation, Complete-active space self-consistent field, perturbation theory.

多参照摂動理論である CASPT2 法は DFT 法を超えた精度を有する電子状態計算手法であるが、非常に高コストであるためその適用限界は 50 原子程度であった。この問題を「電子相関の短距離性」を活用して、局所対自然軌道法 (PNO) で解決した手法が PNO-CASPT2 法である。<sup>[1]</sup> 従来型 PNO-CASPT2 法では局在化仮想軌道として非直交かつ線形従属な射影原子軌道 (PAO) を用いている。<sup>[2]</sup> PAO が線形従属な基底であるのに対し、局在化仮想軌道 (LVMO) は規格直交基底である。また LVMO の方が空間的によりコンパクトであることが知られる。本研究では、この問題はドメイン構築に起因すると考え、これを解決するために微分重なり積分を用いた新規かつ高効率な LVMO-PNO-CASPT2 法の開発に成功した。

$C_6H_5C_nH_{2n+1}$  に対するベンチマークでは PAO ベースの従来型手法と比較して、本手法はドメインサイズが小さいにも関わらず、より高精度であることが示された。このことから、LVMO は従来法で用いられる PAO よりも動的電子相関を記述する局在化基底としてより適していることが示された。

1) Menezes, F. et al., J. Chem. Phys. 2016, 145, 124115.

2) Krause, K. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 7591.

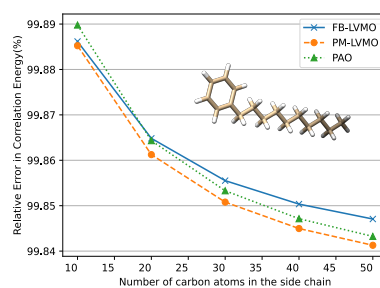


図1  $C_6H_5C_nH_{2n+1}$  の PAO ベースの従来型 PNO-CASPT2 と LVMO-PNO-CASPT2 の CASPT2 相関エネルギー再現率

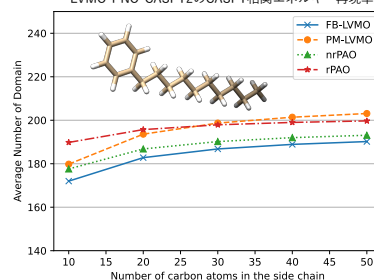


図2  $C_6H_5C_nH_{2n+1}$  の PAO ベースの従来型 PNO-CASPT2 と LVMO-PNO-CASPT2 の平均ドメインサイズ