

Multi-Level Methods

2014/8/28

在計算能量時，使用最準確的量子化學理論搭配一個極大的基底函數 (Full CI/CBS)，理論上是可達到很高的準確度，但實際上由於計算資源的限制，對於多原子系統常常連使用高階理論搭配稍大的基底函數，如 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 都很難做到。然而，精確的能量對於許多熱力學及動力學的研究非常重要，僅僅數 kcal/mol 的誤差卻可能造成化學反應性，平衡常數，速率常數等性質的重大差別。因此，在有限的計算資源下，為獲得精確的能量，我們需要針對理論方法的不足以及基底函數不完整做一些近似性或經驗性的校正。

(1) Gaussian-1 (G1)

Gaussian-1 在 1989 年由 Pople 等人發表，是最早的一種 Multi-Level 方法，主要的想法是以一個基礎計算的能量為基準，以小的基底去估計量子理論中 correlation energy 處理的不足，並以較簡單的理論去估計基底函數的不完整性，目的是要用較少的計算時間去達到 QCISD(T)/6-311+G(2df,p) 的準確度。G1 的計算步驟如下：

- (i) Geometry and Frequencies: HF/6-31G(d)
corrected ZPE = ZPE * 0.8929 = ZPE(G1)
- (ii) Revised Geometry: MP2/6-31G(d)
- (iii) Base Energy (E^{base}): MP4/6-311G(d,p)
- (iv) Diffuse Correction (ΔE^+): MP4/6-311+G(d,p) – E^{base}
- (v) Polarization Correction ($\Delta E^{2\text{df}}$): MP4/6-311G(2df,p) – E^{base}
- (vi) Correlation Correction (ΔE^{QCI}): QCISD(T)/6-311G(d,p) – E^{base}
- (vii) Higher-Level Correlation (ΔE^{HLC}): $(-0.19 n_{\alpha} - 5.95 n_{\beta})$ milli-hartree

n_{α} 以及 n_{β} 分別是 α 電子和 β 電子的數目，定義上 n_{β} 等於成對電子的數目，而 $(n_{\alpha} - n_{\beta})$ 等於不成對電子的數目。

$$E_{\text{G1}} = E^{\text{base}} + \Delta E^+ + \Delta E^{2\text{df}} + \Delta E^{\text{QCI}} + \Delta E^{\text{HLC}} + \text{ZPE(G1)}$$

(2) Gaussian-2 (G2)

Gaussian-2 在 1992 年發表，目的在改進 G1 的效率及準確度，在 G2 中重新定義了幾項較正量：

$$\Delta E^{+2df}(G2) : MP2/6-311+G(2df,p) - MP2/6-311G(d,p)$$

$$\Delta E^{+}(G2) : MP2/6-311+G(d,p) - MP2/6-311G(d,p)$$

$$\Delta E^{2df}(G2) : MP2/6-311G(2df,p) - MP2/6-311G(d,p)$$

$$\Delta E^{3d2p}(G2) : MP2/6-311+G(3df,2p) - MP2/6-311+G(2df,p)$$

$$\Delta E^{HLC}(G2) : 1.14 n_{\beta} \text{ milli-hartree}$$

$$\Delta E^{basis}(G2) : [\Delta E(G2)^{+2df} - \Delta E(G2)^{+} - \Delta E(G2)^{2df}]$$

$\Delta E^{basis}(G2)$ 這項目的是要校正 G1 中 basis set 加成效應 ($\Delta E^{+} + \Delta E^{2df}$) 的誤差，而新的 G2 能量為：

$$E_{G2} = E_{G1} + \Delta E^{basis}(G2) + \Delta E^{3d2p}(G2) + \Delta E^{HLC}(G2)$$

G2 的準確度 (MAD = 1.2 kcal/mol) 較 G1 (MAD = 1.6 kcal/mol) 明顯的改進，主要是因為 basis set 擴大到 6-311+G(3df,2p)，並加入了 $\Delta E^{basis}(G2)$ 項，但速度上只慢了一點，因為額外的項都是用較省時的 MP2 而不是用 MP4 算的。

當年很多人使用的一種比 G2 省時的方法稱為 G2(MP2)，此方法是把 G2 中所有基底函數的校正項 [$\Delta E^{+} + \Delta E^{2df} + \Delta E^{basis} + \Delta E^{3d2p}$] 用單獨一項去近似：

$$\Delta E^{basis}(G2MP2) = MP2/6-311+G(3df,2p) - MP2/6-311+G(d,p)$$

所以 G2(MP2) 的能量可以簡單的表示成：

$$E_{G2MP2} = QCISD(T)/6-311G(d,p) + \Delta E^{basis}(G2MP2) + \Delta E^{HLC}(G2) + ZPE(G1)$$

G2(MP2) 較 G1，G2 省了一系列費時的 MP4 計算，但準確度仍稍高於 G1。

(3) Gaussian-3 (G3)

Gaussian-3 在 1998 年發表，進一步改進 G2 的效率及準確度，是目前使用最普遍的 Multi-Level (or composite method) 方法之一。G3 理論使用 double ζ 的基底函數作為基準能量以及各種較正量的計算來節省計算資源。各種能量定義如下：

$$\Delta E^+(G3) = MP4/6-31+G(d,p) - MP4/6-31G(d)$$

$$\Delta E^{2df,p}(G3) = MP4/6-31G(2df,p) - MP4/6-31G(d)$$

$$\Delta E^{QCI}(G3) = QCISD(T)/6-31G(d) - MP4/6-31G(d)$$

$$\Delta E^{+2df,p}(G3) = MP2/6-31+G(2df,p) - MP2/6-31G(d)$$

$$\Delta E^{G3Large}(G3) = MP2/G3Large - MP2/6-31+G(2df,p)$$

$$\Delta E^{basis}(G3) = [\Delta E(G2)^{+2df,p} - \Delta E(G3)^+ - \Delta E(G2)^{2df,p}]$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{HLC}(G3) &= -6.386 n_{\beta} - 2.977 (n_{\alpha} - n_{\beta}) \text{ milli-hartree for molecules} \\ &= -6.219 n_{\beta} - 1.185 (n_{\alpha} - n_{\beta}) \text{ milli-hartree for atoms} \end{aligned}$$

$$ZPE(G3) = ZPE(G1)$$

$$\begin{aligned} E^{G3} = & MP4/6-31G(d) + \Delta E^+(G3) + \Delta E^{2df,p}(G3) + \Delta E^{basis}(G3) + \Delta E^{G3Large}(G3) \\ & + \Delta E^{HLC}(G3) + \Delta E(SO) + ZPE(G3) \end{aligned}$$

其中 G3Large 是一個很大的基底函數，大約可寫成是 6-311+G(3d2f,2df,2p)，並加入了一些 core polarization functions； $\Delta E(SO)$ 是針對原子加入了 spin-orbital interaction 的實驗能量較正。G3 的計算效率很好，因為 MP2 以上的計算都是使用 double ζ 的基底函數，對較小的分子而言，唯一較費時的計算是 MP2/G3Large，而 G3 的準確度大約在 1.0 kcal/mol 左右，明顯較 G2 佳。

Pople 團隊在隔年也發展出一種比 G3 省時的方法稱為 G3(MP2)，此方法是把 G3 中所有基底函數的校正項 $[\Delta E^+ + \Delta E^{2df,p} + \Delta E^{basis} + \Delta E^{G3Large}]$ 用單獨一項去近似：

$$\Delta E^{basis}(G3MP2) = MP2/G3MP2Large - MP2/6-31G(d)$$

$$E_{G3(MP2)} = \text{QCISD(T)/6-31G(d,p)} + \Delta E^{\text{basis}}(G3MP2) + \Delta E^{\text{HLC}}(G3MP2) + \Delta E(\text{SO}) + \text{ZPE}(G3)$$

G3MP2Large 和 G3Large 幾乎一樣，但沒有包含 core polarization functions，因此 MP2 的計算是用 Frozen Core (FC)， $\Delta E^{\text{HLC}}(G3MP2)$ 和 $\Delta E^{\text{HLC}}(G3)$ 類似，但參數有經過重新調整。G3(MP2) 較 G3 省了二個較費時的 MP4 計算，MP2/G3MP2Large 也較 MP2/G3Large 快，但準確度維持在 1.3 kcal/mol 左右，同樣的遠較 G2(MP2) 佳。

(4) Gaussian-4 (G4)

Gaussian-4 在 2007 年發表，進一步改進 G3 方法的準確度及增加了測試的能量數目。G4 理論使用更大的基底函數來校正能量，並將 HF 能量以 Dunning basis sets 外插到無窮大基底函數，並改用了 B3LYP 作為結構及頻率的計算方法，而最高電子結構的理論改為 CCSD(T)。計算步驟整理如下：

結構：B3LYP/6-31G(2df,p)

ZPE(G4)：B3LYP/6-31G(2df,p) scaled by 0.9854

E(HF limit): 使用 $E(\text{HF/aug-cc-pVnZ}) = E(\text{HF limit}) + B \exp(-\alpha n)$ 公式
利用 $n = 4, 5; a = 1.63$ 可求出 HF limit
Dunning basis sets 有被略為簡化以增加計算效率。

$$\Delta E^+(G4) = \text{MP4/6-31+G(d,p)} - \text{MP4/6-31G(d)} \quad [\text{與 G3 同}]$$

$$\Delta E^{2\text{df,p}}(G4) = \text{MP4/6-31G(2df,p)} - \text{MP4/6-31G(d)} \quad [\text{與 G3 同}]$$

$$\Delta E^{\text{CC}}(G4) = \text{CCSD(T)/6-31G(d)} - \text{MP4/6-31G(d)}$$

$$\Delta E^{+2\text{df,p}}(G4) = \text{MP2/6-31+G(2df,p)} - \text{MP2/6-31G(d)} \quad [\text{與 G3 同}]$$

$$\Delta E_{G3\text{LargeXP}}(G4) = \text{MP2/G3LargeXP} - \text{MP2/6-31+G(2df,p)}$$

$$\Delta E^{\text{basis}}(G4) = [\Delta E(G4)^{+2\text{df,p}} - \Delta E(G4)^+ - \Delta E(G4)^{2\text{df,p}}] \quad [\text{與 G3 同}]$$

$$\Delta E^{\text{HF}}(G4) = E(\text{HF limit}) - \text{HF/G3LargeXP}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E^{\text{HLC}}(\text{G4}) &= -6.947 n_{\beta} \text{ milli-hartree for closed-shell molecules} \\
&= -7.128 n_{\beta} - 2.441 (n_{\alpha} - n_{\beta}) \text{ milli-hartree for closed-shell molecules} \\
&= -7.116 n_{\beta} - 1.414 (n_{\alpha} - n_{\beta}) \text{ milli-hartree for atoms} \\
&= -2.745 \text{ milli-hartree for valence electrons} = \text{one pair } s \text{ electrons}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E^{\text{G4}} = & \text{MP4/6-31G(d)} + \Delta E^+(\text{G4}) + \Delta E^{2\text{df,p}}(\text{G4}) + \Delta E^{\text{basis}}(\text{G4}) + \Delta E^{\text{G3LargeXP}}(\text{G4}) \\
& + \Delta E^{\text{HF}}(\text{G4}) + \Delta E^{\text{HLC}}(\text{G4}) + \Delta E(\text{SO}) + \text{ZPE}(\text{G4})
\end{aligned}$$

其中 G3LargeXP 是 G3Large 基底函數加上額外的 d polarization functions，大約可寫成是 6-311+G(4d2f,3df,2p)； $\Delta E(\text{SO})$ 是針對原子及分子加入了 spin-orbital interaction 的實驗及理論能量較正。G4 的計算較花時間，對小分子而言大約是 G3 的 2-3 倍，主要是因為 HF limit 的計算較為耗時。G4 方法針對 G3/05 database 的 454 個能量的準確度為 0.83 kcal/mol，而 G3 方法的準確度則為 1.13 kcal/mol。

G4 團隊在同年也發展出一種比 G4 省時的方法稱為 G4(MP2)，此方法是把 G4 中所有基底函數的校正項 [$\Delta E^+ + \Delta E^{2\text{df,p}} + \Delta E^{\text{basis}} + \Delta E^{\text{G3LargeXP}}$] 用單獨一項去近似：

$$\Delta E^{\text{basis}}(\text{G4MP2}) = \text{MP2/G3MP2LargeXP} - \text{MP2/6-31G(d)}$$

$$\Delta E^{\text{HF}}(\text{G4MP2}) = E(\text{HF limit}) - \text{HF/G3MP2LargeXP}$$

$$\begin{aligned}
E^{\text{G4(MP2)}} = & \text{QCISD(T)/6-31G(d,p)} + \Delta E^{\text{basis}}(\text{G4MP2}) + \Delta E^{\text{HLC}}(\text{G4MP2}) + \Delta E^{\text{HF}}(\text{G4MP2}) \\
& + \Delta E(\text{SO}) + \text{ZPE}(\text{G4})
\end{aligned}$$

G3MP2LargeXP 和 G3LargeXP basis set 幾乎一樣，但沒有包含 core polarization functions，因此 MP2 的計算是用 Frozen Core (FC)， $\Delta E^{\text{HLC}}(\text{G4MP2})$ 和 $\Delta E^{\text{HLC}}(\text{G4})$ 類似，但參數有經過重新調整。 $\Delta E^{\text{HF}}(\text{G4MP2})$ 的計算也和 G4 有些差異，HF limit 的算法是用 aug-cc-pV(T+d)Z 和 aug-cc-pV(Q+d)Z 的 HF 能量外插而來。G4(MP2) 較 G4 省了二個較費時的 MP4 計算，MP2/G3MP2LargeXP 也較 MP2/G3LargeXP 快，但仍對 G3/05 的準確度維持在 1.13 kcal/mol，比 G3(MP2) 1.39 kcal/mol 的準確度也有明顯的改進。