

相対論効果と電子相関効果を同時に取り込んだ大規模計算法の開発

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴)

○中野匡彦¹, 清野淳司¹, 中井浩巳¹⁻⁴

Large-scale Computational Method with Simultaneous Inclusion of Relativistic and Electron Correlation Effects

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, Rise, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB, Kyoto Univ.⁴)

○Masahiko Nakano¹, Junji Seino¹, Hiromi Nakai¹⁻⁴

【序】 周期表の全元素を扱える高精度な量子化学計算を実現するためには、相対論効果と電子相関効果を同時に考慮した方法論の開発が必須となる。そこで我々は、高精度な 2 成分法の一つである無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法に基づく多電子ハミルトニアン (IODKH/IODKH ハミルトニアン)^[1] に注目して理論開発を行ってきた。その結果、IODKH/IODKH ハミルトニアンを用いた Hartree-Fock (HF) および電子相関計算において、原子番号 100 を超える超重元素に対しても、4 成分法の結果を高精度に再現できることを確認してきた^[1,2]。さらに、相対論効果の局所性を利用した局所ユニタリー変換 (LUT) 法を開発し、相対論的ハミルトニアン生成に要する計算時間を大幅に短縮するとともに、スピンプリーレベルでは非相対論と同等のコストで計算できることを示してきた^[3-5]。

本研究では、スピン軌道相互作用項などを含んだスピン依存ハミルトニアンに基づき、主要な相対論効果を全て考慮した大規模計算法を提案する。そのためには、①スピン依存ハミルトニアン生成の高速化、②あらゆるスピン依存演算子を表現できる HF および電子相関理論への拡張、③大規模計算のための分割統治 (DC) 法を統合した理論の開発が必要となる。①と②の開発はこれまで独立的に報告しているため^[2-5]、本研究では、これらの理論を③と統合可能な形式へ拡張した。

【理論】 本研究では、IODKH/IODKH ハミルトニアンに含まれるスピン依存項による α/β スピンの混成の効果を適切に表現するために、一般化スピン軌道 (GSO) を用いた一般化非制限 HF (GUHF) 法および GUHF 波動関数を参照とした電子相関法を基盤とする。本稿では、電子相関法についてのみ述べる。

GSO を用いた DC 電子相関法では、通常法と同様に、相関エネルギー E_{corr} を持つ分子全体を複数の小さな部分系 s に分割して、相関エネルギー E_{corr}^s の計算を行う^[6-8]。

$$E_{\text{corr}} \approx \sum_{s}^{\{\text{subsystem}\}} E_{\text{corr}}^s \quad (1)$$

ここで、GUHF 波動関数を参照とした一般化非制限 MP2 (GUMP2) 相関エネルギー E_{corr}^s は、

$$E_{\text{corr}}^s = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\{\text{occ}(s)\}} \sum_{ab}^{\{\text{vir}(s)\}} \sum_{\omega}^{\{\alpha, \beta\}} \sum_{\mu}^{\mathcal{C}(s)} (C_{\mu i}^{\omega})^* (\mu a | \hat{g}_{ij} | j b) (\tilde{t}_{ij, ab} - \tilde{t}_{ij, ba}) \quad (2)$$

と表される。ただし、 \hat{g}_{ij} は IODKH/IODKH ハミルトニアンの二電子項、 $\mathcal{C}(s)$ は部分系 s に属する基底関数の集合、 $\tilde{t}_{ij, ab} = (a i | \hat{g}_{ij} | b j) / (\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)$ は二電子励起振幅、 \mathcal{C} および ϵ はそれぞれ GUHF 法から得られる MO 係数および軌道エネルギーである。

式(2)に含まれる MO 積分 $(i a | \hat{g}_{ij} | j b)$ は、非相対論と同様に AO 積分 $(\mu \nu | \hat{g}_{ij} | \rho \lambda)$ の積分変換によって与えられる。ただし、IODKH/IODKH ハミルトニアンには Pauli 行列 σ を含む様々な形式のスピン依存演

算子が含まれており、それぞれの形式に応じた異なる積分変換の様式を要する。例えば、スピン-軌道相互作用に対応する演算子 $\sigma_i \cdot \Omega_i$ の変換は、

$$(ia|\sigma_i \cdot \Omega_i|jb) = \frac{1}{2} \sum_{\omega\omega'\tau\tau'}^{\{\alpha,\beta\}} \sum_{\mu\nu\rho\lambda}^{\{AO\}} (C_{\mu i}^{\omega})^* C_{\nu a}^{\omega'} (C_{\rho j}^{\tau})^* C_{\lambda b}^{\tau'} (\mu\nu|[\omega|\sigma_i|\omega']|\rho\lambda)\delta_{\tau\tau'} \quad (3)$$

と表される。ここで、 Ω は IODK 法に固有の軌道角運動量に相当する演算子である。

さらに、式(3)に現れる IODKH/IODKH に特有の $(\mu\nu|\hat{g}_{ij}|\rho\lambda)$ については、AO 積分 $(pq|\hat{g}_{ij}|rs)$ のユニタリー変換 (相対論的変換) によって生成される。相対論効果の局所性に着目した LUT 法の下では、

$$(\mu\nu|\hat{g}_{ij}|\rho\lambda) = \begin{cases} U_{\mu^A p^A}^* U_{\nu^B q^B} (p^A q^B|\hat{g}_{ij}|r^C s^D) U_{\rho^C r^C}^* U_{\lambda^D s^D} & (A = B = C = D) \\ \left(\mu^A \nu^B \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \rho^C \lambda^D \right) & (\text{the others}) \end{cases} \quad (4)$$

と定義される。ここで、 U はユニタリー変換行列要素、 A, B, C, D は基底関数の属する原子を表す。すなわち、相対論的変換は一中心積分にのみ適用し、複数原子にまたがる二電子積分は非相対論的な Coulomb 項で近似する。式(4)のように、ユニタリー変換は系内の各原子に対して独立に定義されるため、相対論的変換の計算コストは、系内に含まれる原子数に対して線形となっている。さらに式(1)のように部分系ごとの電子相関エネルギーを定義することで、電子相関計算全体に要する計算コストの線形スケールリングを達成できる。

【結果】 Fig. 1 に、 $(HF)_n$ ($n = 10, 20, \dots, 100$) の (DC-)GUHF 計算および (DC-)GUMP2 計算に要した CPU 時間を示す。この際、LUT-IODKH/IODKH ハミルトニアンを用い、DC-GUHF 法のバッファ領域は左右 5 分子、DC-GUMP2 法のバッファ領域は左右 2 分子とした。また、基底関数には、DK3 basis set^[9]を採用した。GUHF および GUMP2 計算のコストはそれぞれ $\mathcal{O}(n^{3.47})$ および $\mathcal{O}(n^{4.74})$ であるのに対し、DC-GUHF および DC-GUMP2 計算のコストはそれぞれ $\mathcal{O}(n^{1.76})$ および $\mathcal{O}(n^{1.16})$ となった。さらに、DC-GUHF 法の計算コストは、高速多重極法 (FMM) を採用することで $\mathcal{O}(n)$ まで削減することができる。すなわち、LUT-IODKH/IODKH-DC 法を用いることで、post-HF 法を含めた全ての計算過程において、高次相対論効果を考慮した線形スケールリングの達成が可能となる。

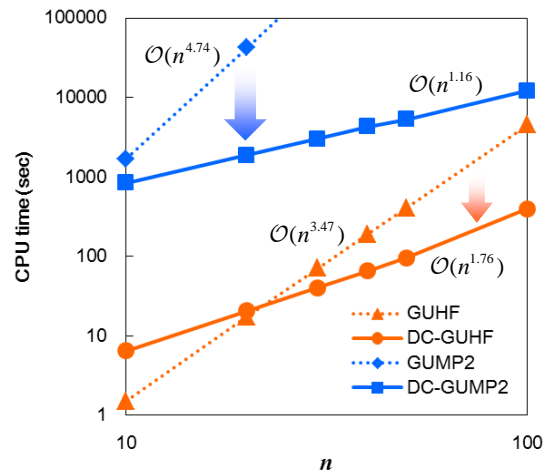


Fig. 1. CPU time for calculating GUHF and GUMP2 energies of zig-zag $(HF)_n$ chains with and without DC method (in second).

【参考文献】 [1] J. Seino, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [2] 中野匡彦, 清野淳司, 中井浩巳, 日本化学会第92春季年会, 慶應義塾大学 (2012). [3] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [4] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [5] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [6] M. Kobayashi, Y. Imamura, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007). [7] R. Zaleśny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey, J. Leszczynski, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications*, (Springer, Dordrecht, 2011), pp.97-127. [8] M. Kobayashi, H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7629 (2012). [9] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 4463 (2001).