

1P17

## スピン依存 2 成分相対論法に基づく分割統治型電子相関理論の開発

○中野 匡彦<sup>1</sup>、清野 淳司<sup>1</sup>、中井 浩巳<sup>1-4</sup>

<sup>1</sup> 早稲田大学先進理工学研究科化学・生命化学専攻 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

<sup>2</sup> 早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

<sup>3</sup> JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

<sup>4</sup> 京都大学 ESICB (〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂)

**【緒言】** 重元素を含む分子系を量子化学計算で取り扱うためには、相対論効果の考慮が不可欠である。近年、4 成分相対論法と同等の高い精度で計算が可能な 2 成分相対論法の研究が盛んに行われている。我々は、その一つである無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH)法[1,2]に基づき、重元素を含む巨大分子系を高精度かつ高速に計算できる手法の開発を行ってきた[3-5]。電子相関法については、スピン依存多電子ハミルトニアンに対応した一般化非制限 MP2 (GUMP2)法を開発し、スピン-軌道相互作用をはじめとするスピン依存項の効果を精密に取り入れることが可能となった。しかし、GUMP2 法では系の大きさ $N$ に対して $O(N^5)$ の計算コストを要する。そこで本研究では、当研究室で開発してきた線形スケールリング手法である分割統治(DC)法[6-8]へ拡張することにより、高速な DC-GUMP2 法の開発を行った。

**【方法】** DC 電子相関法では、まず、分子(全系)をいくつかの部分系 $s$ に分割して相関エネルギー $E_{\text{corr}}^s$ の計算を行う。そして、エネルギー密度解析法[9]を用いて、全系の相関エネルギー $E_{\text{corr}}$ を各部分系の寄与の和として、

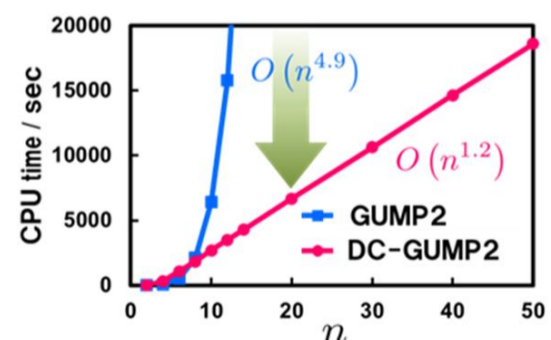
$$E_{\text{corr}} \approx \sum_s^{\{\text{subsystem}\}} E_{\text{corr}}^s \quad (1)$$

と表す。DC-GUMP2 法の場合、部分系の GUMP2 相関エネルギーは、

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

と表される。ここで、 $\hat{g}_{ij}$ は(非)相対論的ハミルトニアン $\hat{H}$ の二電子項、 $\mathcal{C}(s)$ は部分系 $s$ に属する基底関数の集合、 $\tilde{t}_{ij,ab} = (ai | \hat{g}_{ij} | bj) / (\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)$ は二電子励起振幅、 $C$ および $\epsilon$ はそれぞれ GUMF 法から得られる MO 係数および軌道エネルギーである。ここでは MO として一般化スピン軌道を採用していることから、スピン依存項による $\alpha/\beta$ スピンの混成の効果を表現するために、スピン制限法などに比べて用いる基底関数の個数が倍となり、MO 係数も複素数となる。

**【結果】** Fig. 1 に一電子 IODKH ハミルトニアンを用いたヨウ化水素 $n$ 量体の DC-GUMP2 計算に要した CPU 時間を示す。ここでは比較のために、従来の GUMP2 計算による結果も掲載する。DC 型に拡張することにより、 $O(N^{4.9})$ の計算コストが $O(N^{1.2})$ まで大幅に削減され、リニアスケールリングを達成することができた。また、精度に関して、この系では各部分系の左右 2 分子の効果をバッファ領域として取り込むことにより、分割による誤差が $\mu E_h$ 未満になることも確認された。



**Fig. 1.** CPU time for calculating GUMP2 correlation energy of zig-zag  $(\text{HI})_n$  chains at STO-3G level.

- [1] M. Barysz, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino, M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [3] 中野匡彦, 清野淳司, 中井浩巳, 日本化学会第92春季年会, 慶応大学 (2012). [4] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [5] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [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] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).