

一般縮約基底関数に対応した電子反発積分手法の開発：GC-ACE-RR 法

○速水 雅生¹、清野 淳司¹、中井 浩巳^{1,2,3,4}¹ 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)² 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)³ JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)⁴ 京都大学 ESICB (〒615-8520 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】我々は、高精度な2成分相対論法である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法^[1,2]を軸とした開発を行っており、これまで電子相関理論への拡張による高精度化や局所ユニタリー変換 (LUT)^[3,4]による高速化を達成してきた。しかし、重原子の計算では、(a) 高い軌道角運動量、(b) 長い縮約、(c) 一般縮約 (GC) 型、という特徴をもつ基底関数を用いるため、電子反発積分 (ERI) の計算コストが莫大となり、大規模系への適用が困難となる。そこで、本研究では (a) および (b) に適した ERI 計算手法である随伴座標展開-漸化関係式 (ACE-RR) 法^[5,6]を基盤に、(c) に対応したアルゴリズム GC-ACE-RR 法の開発を行った。

【アルゴリズム】 ACE-RR 法による ERI 表式は、主に軌道中心の座標に依存した随伴座標部 $C^{ABCD}\{N_3\}$ と主に軌道指数に依存した核部 $\dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\}$ に分割される。軌道指数と座標部分を分けることで、軌道指数の組合せによる座標変換が必要ないため縮約した軌道に対して有利となる。

$$\text{ERI} = \sum_{\{N_3\}} C^{ABCD}\{N_3\} \dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\} \quad (1)$$

また、この核部を、ket の軌道指数に依存した核部 $\dot{H}_{pq\zeta}^{ABCD}\{N_3\}$ と bra・ket どちらの軌道指数にも依存した核部 $H_{\lambda\mu\zeta}^{ABCD}\{N_3\}$ の二段階に分ける。

$$\dot{H}_{pqrs}^{ABCD}\{N_3\} = \sum_v^{K_C} \sum_\zeta^{K_D} d_{rv}^C d_{s\zeta}^D S_{v\zeta}^{CD} \dot{H}_{pq\zeta}^{ABCD}\{N_3\} \quad (2)$$

$$\dot{H}_{pq\zeta}^{ABCD}\{N_3\} = \sum_\lambda^{K_A} \sum_\mu^{K_B} d_{p\lambda}^A d_{q\mu}^B S_{\lambda\mu}^{AB} H_{\lambda\mu\zeta}^{ABCD}\{N_3\} \quad (3)$$

このとき、 $K_A \sim K_D$ (以後 K とする) は縮約長、 $d_{p\lambda}^A \sim d_{s\zeta}^D$ は縮約係数、 $S_{\lambda\mu}^{AB}$ 、 $S_{v\zeta}^{CD}$ は軌道指数に依存した係数である。軌道角運動量の高い軌道ほど高コストであるが、こうした軌道は核部に対する漸化関係式 (RR) を用いることで、低い軌道角運動量をもつ軌道からの構築が可能となっている。このような ACE-RR 法のアルゴリズム (Fig. 1 (a)) では、全ての計算を N^4 ループ内 (N : 縮約軌道数) で行い、随伴座標部と一部の核部における計算コストは $N^4 K^0$ 、 $N^4 K^4$ となる。同じ軌道指数の組に異なる縮約係数を持つことで異なる軌道を表現する GC 型基底関数を用いた場合、 N^4 ループ内で同じ核部・随伴座標部の計算を繰り返す。しかし、 N^2 ループの分割とその N^2 ループと K^2 ループの入れ替えにより、幾つかのループを削除することが可能である。こうして得られた GC-ACE-RR 法のアルゴリズム (Fig. 1 (b)) では、従来 $N^4 K^4$ であった核部の計算コストが $N^2 K^4$ に削減される。同様に、随伴座標部についても N^4 から N^0 へと削減される。

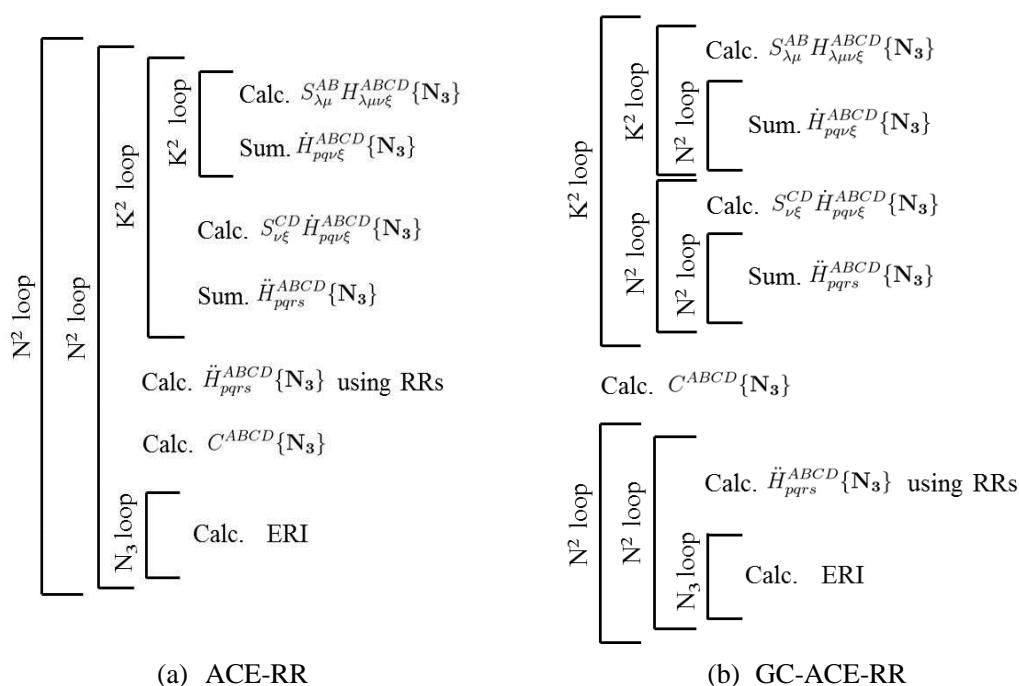


Fig.1 Loop structure of ACE-RR and GC-ACE-RR algorithm.

【計算時間の検証】 Table 1. には 11 族の遷移金属 2 量体 ($\text{Cu}_2, \text{Ag}_2, \text{Au}_2$) と Au_n ($n = 3, 4, 5, 6$) について本手法 (GC-ACE-RR) による ERI 計算の CPU 時間を示した。基底関数として、DK3 用 GC 型基底関数^[7]を用いた。また、比較対象として Gauss-Rys 求積法による部分縮約用アルゴリズム (HONDO) での計算時間を載せた。2 量体の計算ではどれも数十倍以上高速化され、HONDO の Au_2 の計算が本手法では 3 倍大きい Au_6 の計算時間とほぼ同等であった。また、周期表の下方の原子ほどより効率的に計算できており、本手法の重原子に対する有効性が示された。

Table 1. CPU time for computing ERIs.

System	Basis set	CPU time [s]		ratio ^a
		GCACERR	HONDO	
Cu_2	(20s15p9d)/[4s2p1d]	8.60	119.74	13.93
Ag_2	(23s19p12d)/[5s3p2d]	32.23	1354.96	42.04
Au_2		237.90	14287.82	60.06
Au_4	(27s23p15d10f)/[6s4p3d1f]	3033.48	—	—
Au_6		14759.54	—	—

^a HONDO / GCACERR

【参考文献】

- [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 2696.
- [2] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **461**, 327.
- [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 144101.
- [4] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 244102.
- [5] K. Ishida, *J. Comput. Chem.*, 1998, **19**, 923.
- [6] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4050.
- [7] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4463.