

## 重原子化合物の電子反発積分に適した新たな 随伴座標展開-漸化関係式法の開発

○速水 雅生<sup>1</sup>、清野 淳司<sup>1</sup>、中井 浩巳<sup>1,2,3,4</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 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】重原子を含んだ化合物は、錯体化学やクラスター化学のみならず有機化学や生体化学など多岐にわたる分野で盛んに研究されている。近年、量子化学の分野でもこうした重原子化合物の高精度な取扱いを可能とする相対論的量子化学が発展しつつある。電子反発積分 (ERI) は量子化学計算における従来からのボトルネックの 1 つであるが、重原子を扱う場合にその計算コストは劇的に増加し、大規模分子系の計算を困難にする。これは重原子に用いられる基底関数が角運動量の高い軌道や長い縮約を多数含み、多くは一般縮約 (GC) 型で構築されていることに起因している。こうした基底関数に対して有効な手法として、Ishida によって開発され、長い縮約に有効な随伴座標展開 (ACE) 法<sup>[1]</sup>やその GC 型への拡張である GC-ACE 法<sup>[2]</sup>、角運動量の高い軌道に有効な漸化関係式 (RR) を導入した ACE-RR 法<sup>[3]</sup>が開発されてきた。我々はこれまでに ACE-RR 法を GC 型へと拡張した計算手法 GC-ACE-RR 法<sup>[4]</sup>の開発を行ってきた。本研究では、ACE-RR 法に Transfer relation (TR)<sup>[5]</sup>を組み込んだ新たな ERI 計算手法 ACE-TRR 法の開発とその GC 型への拡張を行った。

【理論】TR は Bra または Ket の軌道角運動量を変化させる漸化関係式であり、次式で表される。

$$\text{Bra-TR: } (i_A + \mathbf{1}_r, i_B - \mathbf{1}_r | = (i_A, i_B | + AB_r (i_A, i_B - \mathbf{1}_r | \quad (1)$$

$$\text{Ket-TR: } |i_C + \mathbf{1}_r, i_D - \mathbf{1}_r \rangle = |i_C, i_D \rangle + CD_r |i_C, i_D - \mathbf{1}_r \rangle \quad (2)$$

縮約軌道を含んだ ERI は、本来 4 つの全軌道角運動量  $L_A, L_B, L_C, L_D$  に依存した 4 次元積分であるが、式 (1)、(2) を繰り返し用いることで任意の軌道角運動量  $i_B, i_D$  のみ依存した 2 次元積分の線形結合へと変形される。

$$\text{ERI} = (L_A, L_B | L_C, L_D) = \sum_{i_B, i_D} C_{i_B}^{\text{Bra}} C_{i_D}^{\text{Ket}} (0, i_B | 0, i_D) \quad (3)$$

ここで、 $L_B \leq i_B \leq L_A + L_B$ 、 $L_D \leq i_D \leq L_C + L_D$  であり、 $C_{i_B}^{\text{Bra}}$ 、 $C_{i_D}^{\text{Ket}}$  は軌道中心間の距離  $AB_r$ 、 $CD_r$  ( $r = x, y, z$ ) にのみ依存した係数である。これらの 2 次元積分は、ACE 法を適用することで、軌道中心の座標に依存した随伴座標部  $C_{\{N_3\}}^{\text{ABCD}}$  と軌道指数に依存した核部  $H_{\{N_3\}}^{\text{ABCD}}(i_B, i_D)$  の積となる。

$$(0, i_B | 0, i_D) = \sum_{\{N_3\}} C_{\{N_3\}}^{\text{ABCD}} \cdot H_{\{N_3\}}^{\text{ABCD}}(i_B, i_D) \quad (4)$$

高い軌道角運動量を含んだ 4 次元積分に対して ACE 法を適用する場合、莫大な量の核部を保存するための大量のメモリが必要である。また、核部の個数が多いため、核部の作成にかかる全体的な計算コストが増加し、さらに随伴座標部と核部の掛け合わせによる計算回数も増大する。今回のように 4 次元積分から 2 次元積分へと変換することで、削減された軌道角運動量に由来した核部が大量に不要となり、計算回数と使用メモリ量の削減が可能となる。

また TR を用いた計算スキームでは、 $i_B, i_D$  のとりうる範囲の組み合わせに対して 2 次元積分が必要となる。ACE-RR 法の計算スキームでは、核部の軌道角運動量を上昇させる垂直漸化関係式 (ACE-VRR) が組み込まれており、この 2 次元積分に対する核部を構築する上で有効な RR となる。従来の計算スキームでは、低コストである軌道角運動量  $(0, 0, 0, 0)$  の核部を計算した後、ACE-VRR を利用して軌道角運動量  $(L_A, L_B, L_C, L_D)$  の核部を漸化的に構築する。今回のように連続した整数の軌道角運動量を持つ 2 次元積分を求めるためには、ACE-VRR を段階的に利用する。核部の軌道角運動量を 1 上昇させるたびにその核部を用いて 2 次元積分を計算することで、核部

が効率的に得られ、必要な2次元積分を高速に求めることができる。

【パフォーマンスの検証】本研究では金属錯体  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  に対する ERI 計算を行い、シングルコアで CPU 時間を測定した。中心の Re 原子には GC 型基底関数の DKH3-Gen-TK/NOSec-V-TZP を用い、大きさは(26s24p19d16f)/[7s5p6d2f]である。一方、配位子に対しては次の7種類の部分縮約(SC)型基底関数を用いた；3-21G、6-311G、STO-3G、STO-6G、cc-pVDZ、aug-cc-pVDZ、Sapporo-TZP-2012。これらの基底関数の大きさを、元素毎に Table 1 にまとめた。Table 2 に各基底関数の金属錯体の ERI 計算に要する CPU 時間を示す。ここで、今回の ACE-TRR 法と従来法の ACE-RR 法に加えて、これらを GC 型に拡張した GC-ACE-TRR 法、GC-ACE-RR 法<sup>[4]</sup>と GAMESS の結果も示す。括弧内は GAMESS を基準とした計算時間の高速化率を示す。

従来の ACE-RR は GAMESS に対して 1.2~2.0 倍程高速化されるが、縮約の短い軌道を多数含んだ aug-cc-pVDZ や Sapporo-TZP-2012 を用いると高速化がみられない。一方、ACE-TRR では ACE-RR に比べ、どの基底関数を用いても計算時間が短縮され、高速化が確認される。GC-ACE-RR は多くの基底関数で高速化されるが、aug-cc-pVDZ や Sapporo-TZP-2012 ではより計算時間を要する。これは他の基底関数に比べ、分子全体で縮約の短い SC 型の軌道が増加し、長い縮約や GC 型の軌道を含む ERI の割合が減少するためである。GC 型に拡張した今回の GC-ACE-TRR はどの基底関数においても ACE-RR、ACE-TRR、GC-ACE-RR より短時間で計算できる。また、GC-ACE-TRR の高速化率は GC-ACE-RR に比べて大幅に上昇しており、ACE-TRR の GC 型への拡張による優位性も示された。

Table 1. Sizes of the basis sets on C, O, and Br atoms.

Basis	Sizes of the basis sets		
	C	O	Br
3-21G	(6s3p)/[3s2p]	(6s3p)/[3s2p]	(12s9p3d)/[5s4p1d]
6-311G	(11s5p)/[4s3p]	(11s5p)/[4s3p]	(15s13p5d)/[8s7p2d]
STO-3G	(6s3p)/[2s1p]	(6s3p)/[2s1p]	(12s9p3d)/[4s3p1d]
STO-6G	(12s6p)/[2s1p]	(12s,6p)/[2s1p]	(24s18p6d)/[4s3p1d]
cc-pVDZ	(9s4p1d)/[3s2p1d]	(9s4p1d)/[3s2p1d]	(14s11p6d)/[5s4p2d]
aug-cc-pVDZ	(10s5p2d)/[4s3p2d]	(10s5p2d)/[4s3p2d]	(15s12p7d)/[6s5p3d]
Sapporo-TZP-2012	(10s6p3d2f)/[6s4p2d1f]	(10s6p3d2f)/[6s4p2d1f]	(19s14p9d5f2g)/[8s7p5d3f1g]

Table 2. CPU time of the ERI calculation on  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$  complex.

Basis of ligand	CPU time [sec] (Ratio)				
	GAMESS	ACE-RR	ACE-TRR	GC-ACE-RR	GC-ACE-TRR
3-21G	516.8	324.2 (1.59)	283.1 (1.83)	220.3 (2.35)	68.4 (7.55)
6-311G	671.1	512.3 (1.31)	458.0 (1.47)	429.0 (1.56)	161.3 (4.16)
STO-3G	550.9	278.5 (1.98)	233.7 (2.36)	148.3 (3.71)	39.0 (14.12)
STO-6G	751.9	444.3 (1.69)	371.9 (2.02)	269.5 (2.79)	77.3 (9.73)
cc-pVDZ	1207.1	965.9 (1.25)	813.1 (1.48)	679.3 (1.78)	184.5 (6.54)
aug-cc-pVDZ	1771.4	1923.8 (0.92)	1679.8 (1.05)	1875.6 (0.94)	587.6 (3.01)
Sapporo-TZP-2012	3714.6	4993.7 (0.74)	3573.0 (1.04)	7614.0 (0.49)	2627.2 (1.41)

#### 参考文献

- [1] K. Ishida, *J. Comput. Chem.*, **19**, 923 (1998).
- [2] T. Yanai, K. Ishida, H. Nakano, and K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem.*, **76**, 396 (2000).
- [3] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **121**, 4050 (2004).
- [4] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, *submitted*.
- [5] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 229 (1993).