

## 大規模・高精度相対論的量子化学計算手法の開発： 元素戦略の理論基盤確立を目指して

○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 理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

<sup>2</sup>早稲田大学 先進理工学部 化学・生命化学科 (〒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 (〒618-8520 京都府京都市西京区京都大学桂)

【緒言】 Schrödinger 方程式を基礎とする非相対論的量子化学は約 90 年の歴史において大いに発展した。特に 1990 年代以降はコンピュータの飛躍的な発展に伴い、大規模化・高精度化・高機能化が進み、今日では理論化学者のみならず実験化学者でもブラックボックスとして計算が可能になった。このように量子化学は一見成熟期に差し掛かったかのように見えるが、周期表のあらゆる元素を扱うためには現段階の量子化学理論は不十分な点を抱えている。それは相対論効果が無視されている、もしくは十分に考慮されていない点である。特に現在推し進められている元素戦略の視点に立った場合、希少元素や規制元素の特性を理解し、革新的な機能を持つ物質・材料を設計するためには、定性的・定量的観点からも緻密な相対論効果の取り扱いは不可欠である。

これらの状況を踏まえ、我々は大規模分子系も取り扱える高精度な相対論的量子化学計算手法の構築を行ってきた<sup>[1]</sup>。本講演では最近の進展も含め、手法全体をまとめて報告する。

【全過程における線形スケールリング手法】本研究では 4 成分 Dirac-Coulomb ハミルトニアン  $\mathbf{H}_4^{\text{DC}}$  に対してユニタリー変換  $\mathbf{U}$  を施す高精度 2 成分相対論の一つ、無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH/IODKH) 変換<sup>[2],[3]</sup>を用いる。

$$\tilde{\mathbf{H}}_4^{\text{DC}} \approx \left[ \cdots \mathbf{U}^\dagger(j) \mathbf{U}^\dagger(i) \cdots \right] \left[ \sum_{i>j} \mathbf{H}_4^{\text{DC}}(i,j) \right] \left[ \mathbf{U}(i) \mathbf{U}(j) \cdots \right] = \sum_i \begin{pmatrix} \mathbf{h}_2^+(i) & 0 \\ 0 & \mathbf{h}_2^-(i) \end{pmatrix} + \sum_{i>j} \begin{pmatrix} \mathbf{g}_2^{++}(i,j) & \mathbf{g}_2^{+-}(i,j) \\ \mathbf{g}_2^{-+}(i,j) & \mathbf{g}_2^{--}(i,j) \end{pmatrix} \quad (1)$$

ここで  $\mathbf{h}_2^+$  ( $\mathbf{h}_2^-$ ) と  $\mathbf{g}_2^{++}$  ( $\mathbf{g}_2^{--}$ ) は 1 電子、2 電子演算子の電子 (陽電子) 成分である。IODKH/IODKH 法は 4 成分 Dirac-Coulomb ハミルトニアンによる結果を原子番号 100 番以上の超重原子においても高精度に再現するが、計算コストに問題があるため、大規模分子系に適用するには効率的な手法の開発が不可欠である。そこで我々は IODKH/IODKH 法などの 2 成分相対論に対する線形スケールリング変換手法である、局所ユニタリー変換 (LUT) 法<sup>[4],[5]</sup>を提案した。

LUT 法では全系に対する 1 電子ユニタリー変換  $\mathbf{U}$  を部分系に対するユニタリー変換の直和で近似する。このとき、それぞれの部分系を原子  $A$ 、 $B$ 、 $\cdots$  として、

$$\mathbf{U} \approx \left[ \mathbf{U}^A \oplus \mathbf{U}^B \oplus \cdots \right] \quad (2)$$

となる。さらに他の原子の情報を含まない運動エネルギー項と電子間反発項に関しては各原子のみの IODKH 変換を行う。一方、核-電子引力項は他の原子の情報を含み原子間の効果も重要となるため、カットオフ半径を導入して、この半径以内の相互作用に関して変換を行う。

本研究ではさらに Hartree-Fock (HF) および電子相関計算の線形スケールリングを実現するため、分割統治 (DC) 法へと拡張した<sup>[6],[7]</sup>。この拡張において非相対論 (NR) で用いられる一部の 1 電子、2 電子積分を LUT 法による IODKH 変換された積分に置き換えることで計算が実現される。

本手法全体の手続きと計算スケールリングを Figure 1 に示す。通常法では、1 電子、2 電子積分にかかるコストは、それぞれ  $O(n^2)$ 、 $O(n^4)$  であるが、DC 法により  $O(n^2)$  になる。さらに SCF 計算の際、高速多重極展開法 (FMM) などで長距離のクーロンおよび交換項計算を削減することにより  $O(n^1)$  となる。また、1 電子と 2 電子積分における相対論的な変換に要する計算コストは、通常それぞれ  $O(n^3)$ 、 $O(n^5)$  であるが、LUT 法により、各部分系と近距離の相互作用の変換のみとなり、 $O(n^1)$  が達成される。SCF 計算ではフォック行列の生成・対角化でそれぞれ  $O(n^4)$  と  $O(n^3)$  の計算コストを要するが、DC 法を適用することで  $O(n^2)$  と  $O(n^1)$  となり、さらに FMM などを用いることで共に  $O(n^1)$  が達成される。MP2、CCSD、CCSD(T) の計算コストは通常それぞれ、 $O(n^5)$ 、 $O(n^6)$ 、

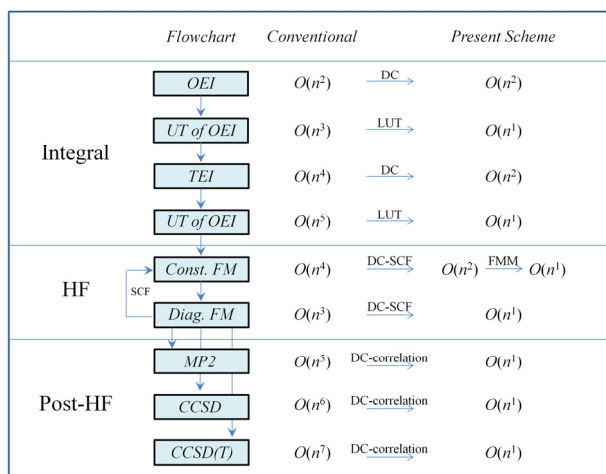


Figure 1. Diagrammatic representation and theoretical scaling of the calculation of the conventional and DC-based HF, MP2, CCSD, and CCSD(T) methods using IODKH Hamiltonian with/without LUT scheme.

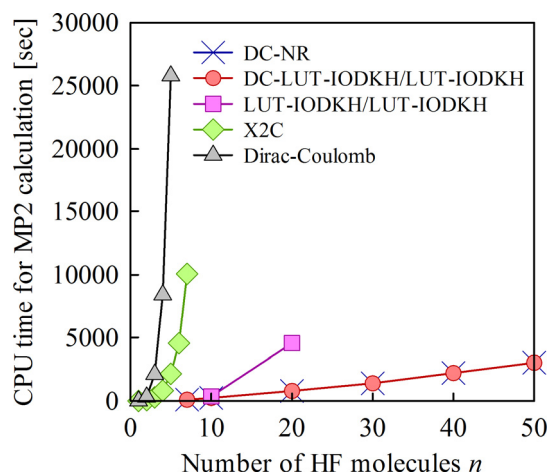


Figure 2. Comparison of CPU time (sec) for (DC-)MP2 method combined with NR, LUT-IODKH/LUT-IODKH, X2C, and Dirac-Coulomb Hamiltonian in (HF)<sub>n</sub>.

$O(n^7)$ であるが DC 電子相関法により、全ての手法で  $O(n^1)$ が達成される。このように本手法は計算過程全体の線形スケーリングを達成する方法となる。

LUT 法に基づく電子相関計算に関して、4 成分 Dirac-Coulomb 計算や 4 成分相対論と等価な X2C 計算による計算時間との比較を行った。Figure 2 に鎖状フ化水素  $n$  量体 ( $n = 10-50$ ) の MP2 計算に要する計算時間を示す。用いた手法は NR とスピンプリー (SF) 型の LUT-IODKH/LUT-IODKH ハミルトニアンによる、通常の MP2 および DC-MP2 であり、また X2C と Dirac-Coulomb 法に関しては SF 型の通常の MP2 計算の結果である。この結果、LUT-IODKH/LUT-IODKH 計算は X2C や Dirac-Coulomb 計算と比較して大きく計算時間が削減されることが確認された。さらに DC 法を適用することにより、線形スケーリングが達成され、その計算時間は NR と同等であることが示された。なお計算精度は通常法に比べて  $1 \text{ mE}_h$  以下の誤差であった。

【凍結ポテンシャル法】 上記の手法により従来の高精度相対論計算に比べて、計算時間のプレファクター、オーダーともに大きく削減された。しかし、重元素を多数含んだ大規模分子を計算する場合、あらわに取り扱う電子の多さは計算の大きなボトルネックとなる。そこで我々は、内殻電子をポテンシャルとして扱う手法と相対論的な全電子計算手法をスムーズに結合する、凍結ポテンシャル (FP) 法を提案した<sup>[8]</sup>。本手法により LUT-IODKH/IODKH 法の精度を保ったまま、SCF 計算の大幅な高速化が達成された。

【重元素化合物のための高速な電子間反発積分手法】 LUT-IODKH/IODKH 法により、量子化学計算のボトルネックの一つである積分計算の律速が、NR と同様の多中心の電子間反発積分 (ERI) にシフトする。特に重原子化合物の基底関数は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ため、従来の軽元素化合物で使われている ERI 計算アルゴリズムを用いると、計算コストは劇的に増加する。そこで我々はこのような基底関数に特に有効となる随伴座標展開一漸化関係式 (ACE-RR) 法を発展させ、移項関係式 (TR) の導入と GC へのアルゴリズムの最適化を行う、GC-ACE-TRR 法を開発した<sup>[9],[10]</sup>。本手法は重元素を多数含む系において現状世界最速の ERI 計算アルゴリズムであることが示された。

【参考文献】 [1] J. Seino and H. Nakai, *J. Comput. Chem. Jpn.* **13**, 1 (2014). [2] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [3] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [4] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [5] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [6] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [7] J. Seino and H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 253 (2015). [8] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 341 (2014). [9] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **35**, 1517 (2014). [10] M. Hayami, J. Seino, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* submitted.