

## 4P094

無限次 DKH 変換法を用いた 2 成分型相対論における効率的な近似的手法の検討  
(首都大院理工、JST-CREST) ○清野淳司、波田雅彦

**[序]** 近年、高精度且つ低コストな相対論的量子化学計算へ向けて 4 成分 Dirac 法と等価な 2 成分型相対論的方法が幾つか提案されてきている。これまで我々は 2 成分型相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 変換を Dirac-Coulomb ハミルトニアンに施すことにより、多電子系に於いても 4 成分 Dirac 法と同等な精度を持つ理論を提案し、重原子～超重原子の精度検討を行なってきた。しかしながら、この理論をより大きな分子系に適用する際に下記の 2 点の問題が生じる。

(1) **Resolution of Identity (RI) の精度** : IODKH 変換を施すにあたり RI を用いている。RI の精度を保つため、これまでは非縮約基底関数がい用いられてきた。中規模～大規模分子の計算には従来の縮約基底関数の使用が必須となるが、縮約基底関数系の RI の精度は未検討である。

(2) **2 電子項の計算量** : Dirac-Coulomb ハミルトニアンの 1 電子項変換の計算量は  $O(N^3)$  である。一方、IODKH 変換の 2 電子項は積分変換と同等の計算 (通常  $O(N^5)$  アルゴリズムが使われる) が必要である。この部分の計算効率を改善するアルゴリズムの開発が必要である。

本研究では上記の問題点を解決すべく、縮約基底関数系における RI の精度を検討し、更に、2 電子項の計算精度を保ちつつ計算効率を向上させる幾つかの方法を検討する。本稿では紙面の都合により RI の精度検討について記載する。2 電子項の計算方法の検討については当日に述べる。

**[理論]** 本研究では 1 電子系ハミルトニアンを生成する方法として 4 成分 Dirac 法と等価な IODKH 法を採用した。また、この IODKH 変換や Foldy-Wouthuysen 変換のようなユニタリー変換を 4 成分型の 2 電子クーロン反発項に施すことにより生成される 2 成分型の 2 電子相互作用項は、次式で表される積分の計算が必要となる。

$$\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle = \sum_{\mu'\nu'\sigma'\lambda'} R_{\mu\mu'}^i R_{\nu\nu'}^j \langle \mu'\nu' | \sigma'\lambda' \rangle R_{\sigma'\sigma}^i R_{\lambda'\lambda}^j \quad (1)$$

$$R_{\mu,\mu}^i = \langle \mu | \hat{R}^i | \mu \rangle, \quad \hat{R}^i = \sqrt{\frac{e_{pi} + 1}{2e_{pi}}} \quad \text{or} \quad \sqrt{\frac{\alpha^2}{2e_{pi}(e_{pi} + 1)}}, \quad e_{pi} = \sqrt{1 + \alpha^2 \hat{p}_i^2}, \quad \alpha = \frac{1}{c} \quad (2)$$

ここで  $i, j$  は電子の index であり、 $\hat{p}_i$  は運動量演算子、 $c$  は光速である。 $\langle \mu'\nu' | \sigma'\lambda' \rangle$  は 2 電子クーロン反発積分、2 電子 Darwin 積分、2 電子 spin-same-orbit 積分、また、高次の spin-orbit 積分のいずれかの積分である。また、 $\mu', \nu', \sigma', \lambda'$  の部分に

$$\sum_{\mu'} |\mu'\rangle \langle \mu'| \approx 1 \quad (3)$$

で表現される RI を用いている。基底関数系が完全でない場合にこの式は近似となる (RI 近似)。

今回は従来の縮約基底関数系と改良した縮約基底関数系を用いて IODKH 変換(1)(2)を実施して比較検討した。この比較のために以下の指標  $\Delta_{RI}$  を導入した。

$$\Delta_{RI} = [(E_{IODKH}(\text{BS}+1) - E_C(\text{BS}+1)) - (E_{IODKH}(\text{BS}) - E_C(\text{BS}))] / [E_{BP}(\text{BS}) - E_C(\text{BS})] \quad (4)$$

ここで BS は縮約基底関数、BS+1 はその基底関数に一つ関数を加えたことを示す。この式は、重要な寄与をなす基底関数を加えた場合、 $\Delta_{RI}$  が 1 に近い値となるように作られている。即ち、 $\Delta_{RI}$  の値が大きい関数は縮約基底関数の RI 近似による不足部分を補う関数であることを示しており、この関数を加えることによって RI 近似の精度が向上する。

[計算結果] 幾つかの軽原子で構成された分子の2電子相対論補正のエネルギー(2電子項としてクーロン項(C)を用いた計算結果とのエネルギー差)を表1、2に示す。以下の2点は別途に確認されている。

①軽原子の場合、十分に拡張した基底関数を用いると、*IODKH*と2電子Breit-Paul相対論補正項(*BP*)での2電子相対論補正エネルギーは $10^{-4}$  a.u.以内で一致する：②*BP*はRI近似を用いないため、縮約基底関数を用いても2電子相対論補正エネルギーの精度は劣化せず、軽原子に於ける精度の参照値となる。表1では基底関数として従来の縮約基底関数を用い、表2では $\Delta_{RI}$ が1に近い関数(2s1p)を加えて拡張した基底関数を用いた。この結果から以下の点が確認された。

[1] 表1から6-311Gを除く全ての基底関数に於いて、*IODKH*の2電子相対論補正エネルギーは*BP*の結果を再現しない。

[2] 表2からRI近似に寄与する少数の関数を加えることで、*IODKH*と*BP*は $10^{-3}$  a.u.以内で一致し、2電子相対論補正エネルギーを精度よく与えることがわかる。つまり $\Delta_{RI}$ が大きい少数の関数を加えるだけで十分であることがわかった。

[3] 表2より軽原子で構成された分子の2電子相対論補正エネルギー(*BP* or *IODKH*)はそれぞれの原子の2電子相対論補正エネルギー(*atom*)の和とほぼ一致することがわかる。この結果からこの系では原子間の相互作用による相対論補正の影響はほぼ無いことがわかる。

表1: 分子の2電子相対論補正によるエネルギー ( $\times 10^{-3}$  a.u.)

	3-21G		6-31G		6-311G		cc-pVDZ		DK3* <sup>1</sup>	
	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>
CH <sub>4</sub>	-1.32	-0.06	-1.33	0.00	-1.34	-1.27	-1.34	0.06	-1.34	-0.02
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-2.63	-0.12	-2.66	0.00	-2.67	-2.52	-2.66	0.12	-2.67	-0.05
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-3.94	-0.17	-3.99	0.00	-4.00	-3.78	-3.99	0.18	-4.01	-0.08
NH <sub>3</sub>	-2.17	-0.08	-2.20	0.07	-2.21	-2.10	-2.20	0.15	-2.22	0.03
H <sub>2</sub> O	-3.36	-0.08	-3.40	0.25	-3.44	-3.23	-3.41	0.31	-3.43	0.10
F <sub>2</sub>	-9.88	-0.10	-10.03	1.06	-10.33	-9.58	-10.04	1.18	-10.14	0.43
CF <sub>4</sub>	-21.06	-0.35	-21.38	1.91	-21.62	-20.05	-21.36	2.42	-21.60	0.73
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-32.25	-0.58	-32.72	2.81	-33.08	-30.70	-32.74	3.67	-33.07	1.06

\*<sup>1</sup> All Electron Relativistic (DK3) General Finite Nucleus Basis Set  
(<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>)

表2: 拡張した基底関数での分子の2電子相対論補正エネルギー( $\times 10^{-3}$  a.u.) \*<sup>1</sup>

	3-21G#			6-31G#			cc-pVDZ#			DK3#		
	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>atom</i> * <sup>2</sup>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>atom</i> * <sup>2</sup>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>atom</i> * <sup>2</sup>	<i>BP</i>	<i>IODKH</i>	<i>atom</i> * <sup>2</sup>
CH <sub>4</sub>	-1.32	-1.28	-1.28	-1.34	-1.29	-1.29	-1.34	-1.27	-1.27	-1.34	-1.29	-1.27
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-2.63	-2.57	-2.56	-2.66	-2.57	-2.58	-2.67	-2.55	-2.55	-2.67	-2.57	-2.55
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-3.93	-3.85	-3.84	-3.99	-3.86	-3.86	-4.00	-3.82	-3.82	-4.01	-3.84	-3.82
NH <sub>3</sub>	-2.18	-2.09	-2.07	-2.21	-2.07	-2.05	-2.21	-1.99	-1.96	-2.22	-2.11	-2.08
H <sub>2</sub> O	-3.37	-3.36	-3.35	-3.42	-3.39	-3.37	-3.43	-3.25	-3.22	-3.43	-3.31	-3.29
F <sub>2</sub>	-9.96	-9.89	-9.87	-10.12	-9.97	-9.93	-10.12	-9.52	-9.46	-10.14	-9.70	-9.69
CF <sub>4</sub>	-21.21	-21.05	-21.03	-21.54	-21.26	-21.15	-21.55	-20.36	-20.20	-21.60	-20.66	-20.66
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-32.46	-32.22	-32.19	-32.98	-32.56	-32.36	-32.99	-31.20	-30.94	-33.07	-31.61	-31.63

\*<sup>1</sup> 全ての基底関数において(2s1p)を加えた

\*<sup>2</sup> 構成する原子の2電子相対論補正によるエネルギーの和