

大規模・高精度相対論的量子化学理論の開発：

2成分相対論に基づいた分割統治(DC)法

(早大先進理工¹、早大理工研²) ○清野淳司¹、中井浩巳^{1,2}

【緒言】 相対論効果は重原子を含む化合物や磁気的分子物性などの内殻電子が関与する現象には不可欠である。相対論効果を正確に取り入れるために、これまで4成分Dirac法や様々な2成分相対論を用いた計算手法が開発されてきた。しかし、現存の理論を大規模系計算に用いるためには、陽電子状態の存在や相対論的ハミルトニアンへの分割などについて考える必要がある。そこで本研究では電子状態のみを取り扱える2成分相対論において、「ユニタリー変換によるDiracハミルトニアンの2成分化が局所的である」という性質を用いて、部分空間でのユニタリー変換を行うことで分割を可能にする方法を開発した。さらに相対論効果(スカラー相対論、スピン-軌道相互作用)を十分に記述できる大規模電子状態計算を可能にするため、分割型計算理論の一つである分割統治(DC)法^[1-3]を一般化非制限Hartree-Fock (GUHF)法へと拡張した。

【部分空間における2成分相対論のユニタリー変換】 全系をある部分空間 A と B に分けた場合を考える。このとき1電子Diracハミルトニアン H_D^{AB} は次のように書ける。

$$H_D^{AB} = H_D^A + H_D^B + v_D^{AB} \quad (1)$$

ここで H_D^A 、 H_D^B はそれぞれの部分空間内、 v_D^{AB} は部分空間の間のDiracハミルトニアンである。このDiracハミルトニアンにユニタリー変換を施して2成分化する場合、 A と B の相互作用を考慮してユニタリー変換をするため分割できない。しかし、一般的に $v_D^{AB} \ll H_D^A, H_D^B$ が成り立つため、この v_D^{AB} のユニタリー変換への効果は無視してもほとんど影響はないと考えられる^[4]。このとき $U^{AB} \approx U^A U^B$ であり、この近似を用いたユニタリー変換を式(1)に施すと、

$$\begin{aligned} U^{A\dagger} U^{B\dagger} H_D^{AB} U^B U^A &= U^{A\dagger} H_D^A U^A + U^{B\dagger} H_D^B U^B + U^{A\dagger} U^{B\dagger} v_D^{AB} U^B U^A \\ &= \begin{pmatrix} h_+^A & 0 \\ 0 & h_-^A \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} h_+^B & 0 \\ 0 & h_-^B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} v_+^{AB} & \sim 0 \\ \sim 0 & v_-^{AB} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで+は電子状態を、-は陽電子状態を表す。それぞれの部分空間でユニタリー変換を行い、そこで決定されたユニタリー変換 U^A 、 U^B を v_D^{AB} に適用することで、分割計算が可能となる。

本稿では部分空間としてそれぞれの原子を考え、 v_D^{AB} としてユニタリー変換を施さない、つまり非相対論と同様の計算を採用した。表1に X_2 ($X = \text{Br, I, At}$)分子と、 HX ($X = \text{F, Cl, Br}$)分子のジグザグ型10量体の全SCFエネルギーを示す。ハミルトニアンとして非相対論(NREL)とspin-freeの2次のDouglas-Kroll法(DK2)を採用し、部分空間を原子としてDK2変換を行った方法(DK2-Sa)を用いた。

この結果からDK2-SaはDK2と比較して、エネルギー誤差0.7 mhartree以下、相対論効果を最大0.05%の誤差で与えることが確認

された。この誤差は原子の種類に依存しないため、本手法はあらゆる原子に用いることが可能である。

また、1電子ハミルトニアンのユニタリー変換における

表1: それぞれの手法における全SCFエネルギー(hartree).

Molecule	NREL	DK2-Sa	DK2	(diff.)	$\Delta_{\text{REL}}(\%)$
Br ₂	-5105.480263	-5208.629032	-5208.628622	(0.000410)	-0.000398
I ₂	-13361.938305	-14221.265394	-14221.265428	(-0.000035)	0.000004
At ₂	-35962.464199	-45686.543557	-45686.543369	(0.000188)	-0.000002
(HF) ₁₀	-1000.327331	-1001.140509	-1001.140094	(0.000415)	-0.051068
(HCl) ₁₀	-4600.542451	-4613.128465	-4613.129125	(-0.000661)	0.005248
(HBr) ₁₀	-25728.868689	-26000.703304	-26000.703013	(0.000291)	-0.000107

$$(\text{diff.}) = E(\text{DK2}) - E(\text{DK2-Sa})$$

$$\Delta_{\text{REL}} = \{E(\text{DK2}) - E(\text{DK2-Sa})\} / \{E(\text{DK2}) - E(\text{NREL})\} * 100$$

計算時間を図 1 に示す。計算対象として $(\text{HBr})_n$ ($n = 1, 2, \dots, 10$) を用い、基底関数として 6-311G を採用した。この結果、DK2 では $O(n^{3.16})$ であり、 n は一般的に原始基底関数の数と相関があるため大規模系では膨大になる。一方、DK2-Sa では H と Br 原子の 2 回のみ、つまり「原子-基底関数」の種類ごとに変換を行えばよいため $O(n^0)$ となる。

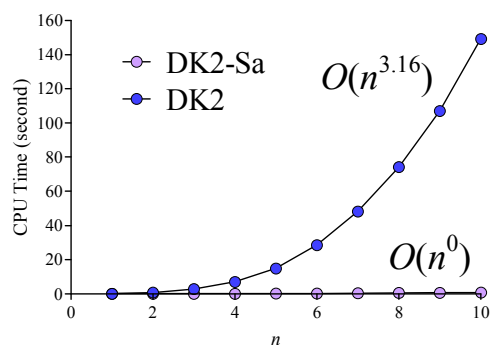


図 1: $(\text{HBr})_n$ 分子 ($n = 1, 2, \dots, 10$) の 1 電子ハミルトニアンユニタリー変換における CPU 時間。

部分空間として原子を用いる方法は、電子状態については近似を用いない手法をほぼ再現する。しかし、大規模系での反応エネルギーなどでは、誤差が蓄積されるため適用

することは困難である。したがって部分空間として DC 法の部分系を用いるなど幾つかの手法を適用した結果や正確な v^{AB} を用いた計算精度の検討についても当日議論する予定である。

【DC-GUHF 法】 スピン-軌道相互作用を Hartree-Fock レベルの段階で正確に記述するために、GUHF 法に基づいた DC 法への拡張を行った。GUHF 法では 1 電子スピン軌道を α スピンと β スピンの関数の線形結合 $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi^\alpha(\mathbf{r})\alpha(\omega) + \psi^\beta(\mathbf{r})\beta(\omega)$ で表す。このとき方程式は、次式のように表すことができる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F}^{\alpha\alpha} & \mathbf{F}^{\alpha\beta} \\ \mathbf{F}^{\beta\alpha} & \mathbf{F}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^\alpha \\ \mathbf{C}^\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \mathbf{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{C}^\alpha \\ \mathbf{C}^\beta \end{pmatrix} \boldsymbol{\epsilon} \quad (3)$$

DC-GUHF 法では密度行列 \mathbf{D} は以下のように近似される。

$$D_{\mu\nu}^{\sigma\lambda} \approx D_{\mu\nu}^{\text{DC}\sigma\lambda} = \sum_{(\alpha)} p_{\mu\nu}^{(\alpha)} D_{\mu\nu}^{\sigma\lambda(\alpha)} = \sum_{(\alpha)} p_{\mu\nu}^{(\alpha)} \sum_q^{MO(\alpha)} f_\beta(\epsilon_F - \epsilon_q^{(\alpha)}) C_{\mu q}^{\sigma(\alpha)} (C_{\nu q}^{\lambda(\alpha)})^* \quad (\sigma, \lambda = \alpha, \beta) \quad (4)$$

ここで $p_{\mu\nu}^{(\alpha)}$ は分割行列、 ϵ_F は Fermi 準位、 $f_\beta(x)$ は Fermi 関数である。

HX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 分子のジグザグ型 6 量体の計算結果を表 2 に示す。基底関数は STO-3G とした。部分系は HX 分子 1 量体をユニットとし、バッファサイズは左右 2 ユニットとした。ハミルトニアンとして非相対論(NREL)、高精度 2 成分相対論である無限次 Douglas-Kroll (IODK)法を用い、さらに IODK はスピンプリー(sf-)とスピン-軌道相互作用を含んだ手法(sd-)により計算を行った。

本稿では、(1) 2 成分相対論により生成されたハミルトニアン、(2) スピン-軌道相互作用のそれぞれについて分割による計算精度の検証を示す。その結果は表 2 の通りである。つまり、sf-NREL と sf-iodk の相違が(1)を、sf-iodk と sd-iodk の相違が(2)を表す。sf-NREL、sf-iodk、sd-iodk のすべてにおいて Conventional (Conv.) と DC 法との誤差は 1.7 mhartree 以下であるため、(1)、(2)における分割は十分な精度で可能であることが示された。

部分空間におけるユニタリー変換と組み合わせた方法を、様々な重原子含む金属錯体などの反応へと適用し、表 2: Conventional (Conv.) と DC 法によるそれぞれの分子の全 SCF エネルギー(hartree)。

ECP などの従来使われてきた手法と比較した精度検証も当日議論する予定である。	Molecule	Method	sf-NREL	Δ	sf-iodk	Δ	sd-iodk	Δ	
	(HF) ₆	Conv.	-591.51217		-591.90620	(0.00016)	-591.90620	(0.00017)	-591.90620
DC		-591.51201		-591.90603		-591.90604		-591.90604	(0.00016)
(HCl) ₆	Conv.	-2730.81247		-2737.28881	(0.00162)	-2737.28881	(0.00163)	-2737.28884	
	DC	-2730.81085		-2737.28718		-2737.28726		-2737.28726	(0.00158)
(HBr) ₆	Conv.	-15279.26508		-15421.78944	(0.00169)	-15421.78944	(0.00168)	-15421.79038	
	DC	-15279.26339		-15421.78776		-15421.78874		-15421.78874	(0.00163)

[1] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991), [2] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995), [3] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007). [4] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).