

1P099

## 局所ユニタリー変換を用いた無限次 Douglas-Kroll 法による 高速な構造最適化手法の開発(2)

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) 中嶋裕也<sup>1</sup>, 清野淳司<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1,2,3</sup>

### Development of fast geometry optimization scheme for local unitary transformation based infinite-order Douglas-Kroll method

(Waseda Univ.<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>) Yuya Nakajima<sup>1</sup>, Junji Seino<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,2</sup>

【緒言】これまで我々は相対論効果を包含した無限次 Douglas-Kroll (IODK) 法[1]による構造最適化手法を開発し、局所ユニタリー変換 (LUT) 法[2]を適用することで高速化を行ってきた[3]。本手法は 4 成分 Dirac-Coulomb 法と同精度で計算でき、かつ、大規模系計算においても非相対論と同等のコストで実現可能にした。そのため重原子などあらゆる元素を含んだ化合物に適用可能な手法である。これまでの研究ではスピン非依存、つまり軌道の収縮・膨張に関する効果のみを取り扱ってきた。しかし、 $p$  軌道や  $d$  軌道のような非ゼロの軌道角運動量を持った軌道が関与する重原子化合物の構造では、スピン-軌道相互作用の影響も無視できないことが知られている。さらに分子によっては構造変化に伴ってスピン状態も変わる可能性があるため、このような変化に対しても正しい最安定構造を与える手法が不可欠である。したがって、本研究ではこれらの要求を満たす手法として、スピン依存 IODK ハミルトニアンを用いた一般化非制限 Hartree-Fock (GUHF) 法による微分法を開発し、計算を行った。

【理論】GUHF 法による解析的微分表現は以下ようになる。

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} = \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\mu, \nu} \mathbf{D}^{\omega\omega'}_{\mu\nu} \left( \frac{\partial \mathbf{h}^{\omega\omega'}}{\partial \mathbf{R}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\tau, \tau'} \sum_{\mu, \nu, \lambda, \rho} \mathbf{D}^{\omega\omega'}_{\mu\nu} \mathbf{D}^{\tau\tau'}_{\lambda\rho} \left( \frac{\partial \langle \phi_{\mu} \omega \phi_{\nu} \tau \parallel \phi_{\lambda} \omega' \phi_{\rho} \tau' \rangle}{\partial \mathbf{R}} \right) + \frac{\partial \mathbf{V}_{\text{nuc}}}{\partial \mathbf{R}} + \sum_{\omega, \omega'} \sum_{\mu, \nu} \sum_i \varepsilon_i \mathbf{D}^{\omega\omega'}_{\mu\nu} \left( \frac{\partial \mathbf{S}^{\omega\omega'}}{\partial \mathbf{R}} \right) \quad (1)$$

ここで  $E$  は全エネルギー、 $\mathbf{R}$  は核座標、 $\omega, \omega', \tau, \tau'$  はスピン関数、 $\mathbf{D}$  は密度行列、 $\mathbf{h}$  は 1 電子ハミルトニアン、 $\phi$  は空間軌道、 $\mathbf{V}_{\text{nuc}}$  は核間反発エネルギー、 $\varepsilon_i$  は軌道エネルギー、 $\mathbf{S}$  は重なり行列を表す。この式において従来の制限 HF (RHF) 法による解析的微分表現と異なる点は、(i) スピン-軌道相互作用のような  $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンが混ざり合うことを許容にするため、従来のスピンに関する制限を取り除き、全ての総和を  $\alpha, \beta$  スピン関数の和で表している点、(ii) ハミルトニアンが虚数部分を含むため、すべての表現が実数ではなく、複素数で表される点である。これらにより異なるスピン状態間の混合も可能となるため、最も安定なスピン状態を得ることができる。

また、IODK 法を用いる場合、式(1)の 1 電子ハミルトニアン行列の微分  $\partial \mathbf{h} / \partial \mathbf{R}$  が非相対論から IODK に変わる。この手法では 4 成分 Dirac ハミルトニアンを 2 段階のユニタリー変換により完全にブロック対角化し、その電子部分を 1 電子ハミルトニアンとして用いる。IODK 法による 1 電子ハミルトニアンの核座標微分は以下のとおりである。

$$\frac{\partial \mathbf{h}_{\text{IODK}}}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \left( \left[ \mathbf{\Omega}^{\dagger} \mathbf{G} \mathbf{\Omega} \right]^{\text{SF}} + \left[ \mathbf{\Omega}^{\dagger} \mathbf{G} \mathbf{\Omega} \right]^{\text{SD}} \right) \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{G}$  は 1 段階目のユニタリー変換、すなわち Foldy-Wouthuysen 変換に由来する項、 $\mathbf{\Omega}$  は完

全にブロック対角化するための 2 段階目のユニタリー変換に由来する項であり、ハミルトニアンをスピン非依存 (SF) 部分とスピン依存 (SD) 部分に分けて掲載した。これまでは SF 部分のみ取り出して計算を行ってきたが、SD 部分も含むことによってスピン-軌道相互作用などの効果を取り入れた計算が可能となる。また本稿では式(2)を数値微分によって評価した。

【結果】表 1 に第 4 周期から第 6 周期の原子を含む 2 原子分子に関する結合長を示す。本研究ではハミルトニアンとして非相対論 (NR), SF または摂動的に SD 項を加えた zeroth-order regular approximation (ZORA), また本理論における IODK を用い、参照値として 4 成分 Dirac-Coulomb (DC) を採用した。この結果から、まず NR では高周期元素になるに従って DC からの誤差が大きくなり、特に貨幣金属化合物 (CuH, AgH, AuH) では顕著であることがわかる。また IODK-SF では、第 4 周期の分子 (CuH, GaH, AsH, HBr) および第 5 周期の AgH と InH において誤差が最大 0.001 Å と比較的良い一致を示す。一方, SbH, HI では IODK-SD との誤差が若干大きくなり、第 6 周期の TlH, BiH, HAt においてはその誤差が 0.024-0.029 Å と無視できないことが確認された。IODK-SD と DC との誤差は最大 0.003 Å と最も良い結果を与えた。

これらの結果の解釈は以下のとおりである。貨幣金属化合物では水素の 1s 軌道と金属元素の最外殻 *s* 軌道との間で結合を形成するため、SF の効果による最外殻 *s* 軌道の収縮に伴い結合長が短くなる。第 13 族 (GaH, TlH) では、結合に関与する最外殻の *p* 軌道がスピン-軌道相互作用によって分裂する。そのうち軌道のより収縮した  $p_{1/2}$  軌道が結合に関与するため、結合長が SF に比べて短くなると考えられる。InH についても  $p_{1/2}$  軌道が結合に関与するため、ZORA-SD では収縮する。一方、IODK-SD ではスピン-軌道相互作用が SCF 的に取り込まれる効果により、その収縮が相殺されたと考えられる。その他の第 15 族 (AsH, SbH, BiH), 第 17 族 (HBr, HI, HAt) では軌道のより膨張した  $p_{3/2}$  軌道が結合に関与するため、結合長が SF に比べて長くなる。

TABLE 1. Bond length (Å) of XH molecules in Hartree-Fock calculation.

Period	Mol.	NR <sup>1)</sup>	$\Delta^2)$	ZORA <sup>3)</sup>			IODK <sup>1)</sup>			DC <sup>1)</sup>
				SF	SD	$\Delta^4)$	SF	SD	$\Delta^4)$	SD
4	CuH	1.570	0.029	1.543	1.543	0.000	1.541	1.539	-0.002	1.541
	GaH	1.670	-0.018	1.667	1.667	0.000	1.668	1.667	-0.001	1.668
	AsH	1.515	0.003	1.508	1.510	0.002	1.512	1.513	0.001	1.512
	HBr	1.407	0.002	1.403	1.403	0.000	1.404	1.405	0.001	1.405
5	AgH	1.778	0.077	1.708	1.707	-0.001	1.700	1.702	0.002	1.701
	InH	1.857	0.013	1.845	1.843	-0.002	1.845	1.845	0.000	1.844
	SbH	1.712	0.005	1.701	1.705	0.004	1.702	1.707	0.005	1.707
	HI	1.609	0.005	1.600	1.602	0.002	1.601	1.604	0.003	1.604
6	AuH	1.830	0.263	1.584	1.574	-0.010	1.571	1.567	-0.004	1.567
	TlH	1.939	0.063	1.905	1.873	-0.033	1.906	1.877	-0.029	1.876
	BiH	1.808	0.001	1.780	1.801	0.022	1.780	1.804	0.024	1.807
	HAt	1.712	0.003	1.689	1.711	0.022	1.685	1.714	0.029	1.715

<sup>1)</sup> Uncontracted Gaussian-type basis sets 'Sapporo-TZP' for H and 'DK3-Gen-TK/NOSeC-CV-TZP' for others were used.

<sup>2)</sup> Bond length difference between NR and DC.

<sup>3)</sup> Slater-type basis sets 'TZ2P' were used.

<sup>4)</sup> Bond length difference between SF and SD.

#### 【参考文献】

- [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).  
 [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012).  
 [3] 中嶋裕也, 清野淳司, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会, 2P11, 2012 年 5 月.