

4E02

大規模・高精度相対論的量子化学理論の開発（４）：内殻固定ポテンシャル法の開発

（早大先進理工¹、早大理工研²、JST-CREST³、京大 ESICB⁴）

○清野淳司¹、樽見望都¹、中井浩巳^{1,2,3,4}

Large-scale and highly accurate relativistic quantum-chemical theory (4):

Development of frozen core potential method

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², JST-CREST³, ESICB, Kyoto Univ.⁴)

○Junji Seino¹, Moto Tarumi¹, and Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】我々はこれまで 4 成分 Dirac 法と同等の精度で電子状態の記述が可能な 2 成分相対論、多電子系のための無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 変換法[1,2]を基盤に、局所ユニタリー変換 (LUT) 法の開発[3,4]および分割統治 (DC) 法への拡張[5]を行うことで、大規模分子系のための相対論的量子化学理論の開発を行ってきた。この手法は十分な相対論効果および電子相関の双方を含み、かつ計算全体の線形スケーリングを達成する方法である。しかし、重元素を多数含んだ大規模分子系を計算する場合、あらわに取り扱う電子数の多さは計算の大きなボトルネックとなる。従来、重原子化合物を扱う多くの研究では、相対論的な内殻ポテンシャルを用いた有効内殻ポテンシャル (ECP) 法やモデルポテンシャル (MP) 法が使われてきた。これらの手法は分子構造や価電子が支配的な分子物性計算において多大な成功を収めてきたが、重元素が直接関与する化学反応や電磁氣的物性などにおいては多くの議論の余地がある。そこで本研究では、ECP や MP 法のようなポテンシャル法と相対論的な全電子計算をスムーズに結合する手法、内殻固定ポテンシャル (FCP) 法を提案する。本手法はポテンシャル法の限界を精査できる可能性を有すると同時に、我々が開発してきた LUT-IODKH 法の大幅な高速化が見込める方法でもある。

【理論】FCP 法は MP 法で用いられる Huzinaga-Cantu 方程式[6]を基盤に構築される。FCP の価電子ハミルトニアンは次のように書ける。

$$\mathbf{H}_v^{\text{FCP}} = \sum_i^{n_e} \mathbf{h}_2^+(i) + \sum_{i < j}^{n_e} \mathbf{g}_2^{++}(i, j) + \sum_{\lambda < \mu} \frac{Q_\lambda Q_\mu}{r_{\lambda\mu}} \mathbf{1}_2 + \sum_i \sum_\lambda \mathbf{V}_{\text{FCP}}^\lambda(i) \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{h}_2^+ 、 \mathbf{g}_2^{++} はそれぞれ 1 電子・2 電子ハミルトニアンを表し、 Q は有効核電荷である。また、 $\mathbf{V}_{\text{FCP}}^\lambda$ は原子 λ で決定された内殻ポテンシャルであり、次のように定義される。

$$\mathbf{V}_{\text{FCP}}^\lambda = 2 \sum_c \mathbf{J}_c^\lambda - \sum_c \mathbf{K}_c^\lambda + \mathbf{P}^\lambda \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{J}_c^λ は内殻のクーロン演算子、 \mathbf{K}_c^λ は内殻の交換演算子であり、 \mathbf{P}^λ は価電子が内殻軌道に落ちることを防ぐための射影/シフト演算子である。通常 MP 法では、 \mathbf{h}_2^+ 内の一部の核-電子相互作用、および \mathbf{J}_c^λ 、 \mathbf{K}_c^λ が原子計算で決定されたパラメータを伴った関数で表現されるが、本手法では原子計算で得られた内殻軌道をそのまま用いる。また、 \mathbf{h}_2^+ や \mathbf{g}_2^{++} は IODKH 法などによる電子状態ハミルトニアンを直接用いることで、高精度な相対論効果を取り入れることが可能である。特に 1 電子・2 電子共に IODKH 法を適用することで、電子で閉じた（陽電子の情報を一切含まない）最も高精度な相対論的価電子ハミルトニアンを与える。

【結果と考察】FCP 法による数値検証をするため、貨幣金属 2 量体 (Cu_2 、 Ag_2 、 Au_2) の計算を行った。ハミルトニアンの 1 電子項として非相対論 (NR)、1 次から 3 次の DKH 法 (DKH1、DKH2、DKH3)、IODKH 法とその LUT 法 (IODKH、LUT-IODKH) を、2 電子項として非相対論的クーロ

ン相互作用 (NR) と LUT 法を適用した IODKH 法による相互作用を用いた。また、基底関数として NR/NR のみ Sapporo-(DKH3)-DZP-2013[7]を、その他は DKH3-Gen-TK/NOsec-V-TZP [8]を用いた。Table 1 に全電子計算 (AE) による全 SCF エネルギーと FCP の AE からの差を示す。この結果、FCP の差、つまり固定された内殻軌道の分子形成によるエネルギー誤差は、大部分で 0.00001 hartree と非常に小さいことがわかる。このように分子を形成に伴う、内殻軌道の変化に対するエネルギー寄与が非常に小さいため、ECP や MP 法は分子構造などで非常に有効であると推察される。また、それぞれの 2 成分相対論における価電子エネルギーの精度を検証するため、Table 2 に LUT-IODKH/IODKH による価電子エネルギーとその他の手法の差を示す。NR/NR の差は価電子エネルギーの全相対論効果に対応し、(LUT-)IODKH/NR の差は 2 電子の相対論効果に対応する。この結果、2 電子の相対論効果の全相対論効果に占める割合は非常に小さいが、効果自体は数十 millihartree と無視できないことがわかる。これにより価電子においても 2 電子の相互作用が分子物性に影響を及ぼす可能性があることが示唆される。

Table 1: Total SCF energies of AE and its deviations of FCP from AE (in hartree).

1e Hamil. /2e Hamil.	NR/NR	DKH1/NR	DKH2/NR	DKH3/NR	LUT-IODKH/ NR	IODKH/NR	LUT-IODKH /IODKH
Cu ₂	AE	-3277.863087	-3312.473032	-3306.252807	-3306.396210	-3306.389474	-3306.879946
	FCP*	0.000007	-0.000002	0.000008	-0.000003	0.000007	-0.000003
Ag ₂	AE	-10395.209983	-10680.451017	-10623.781542	-10625.979712	-10625.824207	-10628.298985
	FCP*	0.000009	0.000071	0.000012	-0.000001	-0.000005	-0.000004
Au ₂	AE	-33089.179424	-38645.529625	-37985.652959	-38027.221489	-38022.392886	-38037.816243
	FCP*	0.029665	0.000069	-0.000072	-0.000016	-0.000023	-0.000023

Table 2: Valence SCF energies of LUT-IODKH/IODKH and its deviations of the others from LUT-IODKH/IODKH in FCP (in hartree).

1e Hamil. /2e Hamil.	NR/NR	DKH1/NR	DKH2/NR	DKH3/NR	LUT-IODKH /NR	IODKH/NR	LUT-IODKH /IODKH
Cu ₂	1.205092	-0.027350	0.025983	0.024733	0.024828	0.024833	-392.879709
Ag ₂	2.328446	-0.095973	0.036324	0.031100	0.031272	0.031273	-293.065054
Au ₂	10.189726	-0.550251	0.105630	0.064195	0.066943	0.066944	-272.328174

また、FCP 法の価電子エネルギー計算において、内殻関数を削除した基底関数を用いたときの計算時間を Table 3 に示す。削除した関数は Cu、Ag、Au でそれぞれ [2s1p]、[3s2p]、[4s3p2d1f] である。この結果、FCP 法は全電子計算に比べて最大 51.1 倍の高速化が達成された。さらに大きな分子系ではより有効であると予想されるため、大規模重原子化合物計算において非常に有用な手法であることが示された。

Table 3. CPU time (in second) in FCP with reduced basis sets and AE calculations.

Mole.	FCP		AE
	<i>t</i>	Speed-up*	<i>t</i>
Cu ₂	6.0	(2.2)	13.2
Ag ₂	19.1	(4.5)	85.5
Au ₂	33.2	(51.1)	1698.1

**t*(AE) / *t*(FCP)

【参考文献】 [1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244108 (2012). [4] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [5] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [6] S. Huzinaga and A. A. Cantu, *J. Chem. Phys.* **55**, 5543 (1971). [7] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **132** 1363 (2013). [8] Y. Osanai, T. Noro, E. Miyoshi, M. Sekiya, and T. Koga, *J. Chem. Phys.* **120**, 6408 (2004).