

**局所ユニタリー変換を用いた  
効率的な2成分相対論的密度汎関数理論の開発**

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大ESICB  
○大山拓郎<sup>1</sup>, 速水雅生<sup>1</sup>, 五十幡康弘<sup>2</sup>, 清野淳司<sup>2</sup>, 中井浩巳<sup>1-4</sup>

**Development of Efficient Two-component Relativistic  
Density Functional Theory using Local Unitary Transformation Scheme**

○Takuro Oyama<sup>1</sup>, Masao Hayami<sup>1</sup>, Yasuhiro Iwabata<sup>2</sup>, Junji Seino<sup>2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1-4</sup>  
<sup>1</sup> *Department of Chemistry and Biochemistry, School of Advanced Science and Engineering,  
Waseda University, Japan*  
<sup>2</sup> *Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Japan*  
<sup>3</sup> *CREST, Japan Science and Technology Agency, Japan*  
<sup>4</sup> *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

**【Abstract】**

A relativistic treatment is required in order to realize quantum chemical calculations of the systems containing heavy atoms with high accuracy. We have developed the accurate and efficient procedure within the framework of wavefunction theory based on the local unitary transformation (LUT) method. In the case of density functional theory (DFT), the picture change (PC) of density between four-component and two-component relativistic methods should be considered. However, widely used packages for quantum chemical calculations do not treat the PC of the electron density. Hence, we have proposed an accurate and efficient two-component DFT with the PC correction for electron density and density gradient based on the infinite-order Douglas-Kroll-Hess and LUT methods. With this implementation, generalized gradient approximation and hybrid functionals can be used in two-component relativistic DFT with accuracy equivalent to the four-component method.

**【序】**

重元素を含む化合物の電子状態計算において相対論効果を考慮することは重要である。当研究室ではこれまで波動関数理論を基盤として、局所ユニタリー変換 (LUT) 法[1,2]などを用いた高精度かつ高効率な 2 成分相対論を開発してきた。一方、この 2 成分相対論を密度汎関数理論 (DFT) に適用する場合には、4 成分から 2 成分へと変換することに伴う電子密度の描像の変化 (Picture Change; PC) が問題となる。実際に、現在広く用いられている量子化学計算パッケージにおけるすべての 2 成分相対論的 DFT では、この PC が考慮されていない。そこで我々はこれまでに高精度な 2 成分相対論である無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法[3,4]を用いて、電子密度の PC 補正を行う手法を提案してきた[5]。その結果、局所密度近似 (LDA) の枠組みで 4 成分相対論的 DFT と同等のエネルギーを与えることを示した。本研究では、電子密度勾配に対して PC 補正を行う理論を導出・実装し、一般化勾配近似 (GGA) や混成汎関数などのより一般的な DFT に適用できるように拡張した。また、電子密度に対する PC 補正で問題となる、大きな計算時間を解消すべく、LUT 法を導入した手法を開発した。

## 【理論】

2成分相対論では、4成分相対論的ハミルトニアンにユニタリー変換  $\mathbf{U}$  を施し、2成分の電子状態部分を抽出することで、電子状態に関する計算を実現する。この変換に伴い、2成分相対論における PC 補正された電子密度とその勾配は次のようになる。

$$\rho^{\text{PCC}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu} \rangle \quad (1)$$

$$\nabla \rho^{\text{PCC}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \nabla \left\{ \langle \chi_{\mu} | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu} \rangle \right\} \quad (2)$$

ここで、 $P$  は密度行列、 $\{\chi\}$  は基底関数、 $\delta^4$  は4成分  $\delta$  演算子である。また elec は電子部分であることを示す。式(1)、(2)の計算では各グリッド点に対して変換を行う。そのため、ユニタリー変換にかかる計算時間は  $n^3 \times M$  に比例し ( $n$  は基底関数、 $M$  はグリッド点の数)、計算時間が大きい。そこで本研究では、 $\delta$  演算子の PC 効果は原子核近傍で大きく、局所性が高いことに注目し、次のように LUT 法を用いて効率的な計算を行う。

$$\langle \chi_{\mu} | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu} \rangle \approx \begin{cases} \langle \chi_{\mu}^A | [\mathbf{U}^{\dagger} \delta^4(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{U}]_{\text{elec}} | \chi_{\nu}^B \rangle & (A=B) \\ \langle \chi_{\mu}^A | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \chi_{\nu}^B \rangle & (A \neq B) \end{cases} \quad (3)$$

## 【結果】

希ガス原子の BLYP 交換相関エネルギーを計算した。スピン依存項は無視し、ハミルトニアンは IODKH 法により変換した。基底関数は Sapporo-(DKH3-)DZP-2012 を用いた。

Table 1 に示す通り、非相対論 (NR) では4成分相対論的 DFT (4c) に対する誤差が大きい。PC 補正なし (w/o PCC) の2成分相対論的 DFT では、最大で hartree オーダーの差が残っている。一方、PC 補正あり (w/ PCC) では、4c に極めて近い結果が得られた。

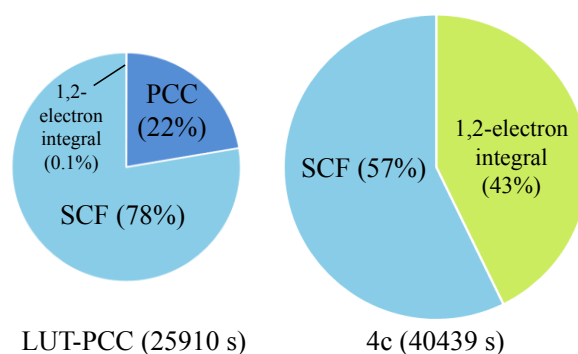
続いて塩化水素 10 量体の計算時間を検証した。Fig. 1 に LUT 法を用いた PC 補正 (LUT-PCC) と 4c の計算時間を示す。用いた交換相関汎関数は SVWN である。LUT-PCC により 4c からの計算時間の削減が達成された。また、PCC と LUT-PCC の交換相関エネルギーの差は 0.04 mhartree であった。本研究により、4成分相対論と同程度の精度である実用的な2成分相対論的 DFT 計算が実現したと言える。

## 【参考文献】

- [1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012).
- [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012).
- [3] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002).
- [4] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).
- [5] T. Oyama, Y. Ikabata, J. Seino and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **680**, 37 (2017).

**Table 1.** Exchange-correlation energies of noble gas atoms (in hartree). Differences from 4c are shown in parentheses.

atom	NR	w/o PCC	w/ PCC	4c
He	-1.0681 (0.0001)	-1.0683 (-0.0001)	-1.0682 (0.0000)	-1.0682
Ne	-12.5209 (0.0172)	-12.5466 (-0.0085)	-12.5381 (0.0000)	-12.5381
Ar	-30.8932 (0.1394)	-31.0836 (-0.0510)	-31.0326 (0.0000)	-31.0326
Kr	-95.5723 (1.4654)	-97.4684 (-0.4307)	-97.0376 (0.0001)	-97.0377
Xe	-181.7780 (6.0500)	-189.3929 (-1.5649)	-187.8273 (0.0007)	-187.8280
Rn	-392.1042 (32.4368)	-432.7367 (-8.1956)	-424.5356 (0.0054)	-424.5410



**Fig. 1.** Computational time of LUT-PCC and 4c.