

物質をナノレベルで制御することが求められる現在, 新しい機能・特性の発現を目指して, 科学者の取り扱う物質は周期表の幅広い種類の元素を含む分子系へと拡がりを見せている. 例えば, それはナノテクノロジーの基盤となる超伝導物質や半導体物質であり, あるいはバイオテクノロジーを担う生体分子等であって, 現代あるいは次世代産業の基盤となる物質である. 化学で取り扱う物質のこのような多様化に伴い, 理論化学においても化学的に興味のある多様な系を視野に入れる必要が出てくる. この世の中に存在する物質は, 80 種類, 人工的に合成されたものを含めて 100 種類程度の元素から構成されているが, そのような幅広い種類の元素を含む分子系を同じ精度で取り扱える理論が必要となる. 非相対論的方程式に基づいた従来の分子理論は, 重原子を含む系に対して無力である. 相対論的方程式に基づいた相対論的分子理論が必要不可欠になってくる.

われわれは最近, 相対論的分子理論に基づいて幅広い種類の原子を含む分子系を取り扱うことのできる理論化学を構築してきた. 具体的には 4 成分相対論的 Hamilton 演算子に基づく効率的な分子理論とその近似となる相対論的近似 Hamilton 演算子に基づく分子理論を展開している.

4 成分相対論的分子理論は相対論効果を十分考慮できる一方で, 計算量は非相対論の場合に比べ格段に増加する. 計算負荷を大きくしている主なパートは, 電子間の相互作用に起因する分子積分の算出にある. この積分の演算数は用いる基底関数の数 (N) に対し形式的に 4 乗のオーダーでスケールするので, 4 成分波動関数を求めるために必要な分子積分の計算は非相対論の場合に比べると, 数十倍計算負荷が増す. そこでわれわれは, 原子の相対論的計算に用いられていたが分子系には使用されてこなかった 2 成分型の基底を導入し, また, 非相対論の場合に提案された ACE 公式に基づいた高速積分法を採用することで, 相対論的分子積分を効率よく計算するための積分アルゴリズムとプログラムを開発した. また, Head-Gordon と Pople による transfer relation を採用し, 共通に計算できる積分をあらかじめ保持することで高速積分計算を実現している. ここで開発した相対論的分子積分のアルゴリズムは現在世界最速である.

それでもなお, 4 成分相対論的分子理論の重原子分子系への適用は, 現在, 数原子分子系に限られる. そこで, 本研究では計算負荷の高い分子積分と SCF 計算のステップに対し, 効率的な計算が可能となる理論とアルゴリズムを開発し, 重原子分子系に対する大規模計算を実現する. 具体的には様々な工学分野で適用されている pseudospectral (PS) 法を相対論的分子積分の計算に適用することにより, 従来の計算法に比べ高速で大規模計算に適した方法の開発を目指す.

PS 法は解析的基底と数値的なグリッド基底の混合基底を計算の基底として使用する方法である. この方法において, Fock 行列要素に対する Coulomb 項の寄与 J_{pq} は,

$$J_{pq} = \sum_{r,s} D_{rs} \iint \chi_p^*(1) \chi_q(1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \chi_r^*(2) \chi_s(2) dr_1 dr_2 \quad (1)$$

$$\cong \sum_g w_g A_{pq}(g) \left(\sum_{r,s} D_{rs} \chi_r^*(g) \chi_s(g) \right) \quad (2)$$

として与えられる．ここで， D_{rs} は密度行列， w_g は求積の重みであり， $A_{pq}(g)$ は，

$$A_{pq}(g) = \int \chi_p^*(2) \frac{1}{|r_2 - r_g|} \chi_q(2) dr_2 \quad (3)$$

で与えられる解析的な 3 中心 1 電子積分である．この表式からわかるように，PS 法では電子 2 に対する積分は解析的に求めるのに対し，電子 1 に関しては数値的に求積することになる．交換項の寄与も上式と同様に書き表すことができる．PS 法を用いると計算のスケーリングコストを $O(N^4)$ から $O(N^2M)$ (M : グリッド点の数) へ減らすことが可能である．このスケーリングファクタは大規模系の計算に対して，より効率的なものとなる．PS 法では FMM 法のような大規模系に対する他の近似的計算手法では困難な HF 交換の計算ができるので，摂動法，CI 法，CC 法のようなポスト HF 法や B3LYP に代表される hybrid DFT に適用することが可能である．また，direct SCF 計算の大部分のステップに粗いグリッドを使うことで，SCF 計算の大幅な高速化が可能となる．グリッド分割を用いているので，プログラムの並列化効率がいいこともひとつの特徴である．

今回，われわれは PS 法を相対論的分子理論に拡張し，UTChem プログラムの REL4D パートに implement した．理論の詳細は当日に譲って，ここでは応用例をひとつ示しておく．下表に金二量体の分光学的定数に対する計算結果を示す．PS 法の結果は解析的積分を用いた場合の結果を良く再現していることがわかる．表には 1 中心積分に対して解析的積分を用いた PS 法 (PS + 1c) の結果も示してあるが，計算コストの小さい 1 中心積分を解析的に評価することで結果が改善されている様子がわかる．また，(LL|LL) 型 (L: large 成分) の 1 中心積分に対してのみ解析的に計算 (PS + 1c (L)) するだけでも，十分満足いく結果が得られることもわかる．この表には direct SCF 法の 1 回の SCF 計算に要した計算時間も示してあるが，PS 法を用いることで計算時間が大幅に短縮されることがわかる．この系では，結果として従来の方法に比べ全体で 10 倍から 15 倍高速化される．

Table: Spectroscopic constants and CPU times of the Au dimers with BLYP ($N = 324$).

	Analytic	PS ^{a)}	PS + 1c	PS + 1c (L)	Exptl.
R_e (Å)	2.559	2.555	2.557	2.557	2.472
ω_e (cm ⁻¹)	167	167	167	167	191
Total Energy ^{c)}	-2.282	-1.982	-2.274	-1.966	-----
CPU (h) ^{d)}	4.98	0.19 ^{e)} / 0.91	0.19 ^{e)} / 1.68	0.19 ^{e)} / 1.09	-----

a) Grid points: $75 \times 194 = 14550$ / atom.

b) Analytical integrals are used for one-centre integrals. Grid points: 14550 / atom.

c) -38098 au

d) Direct SCF calculation per 1 iteration.

e) Grid points: $35 \times 38 = 1330$ / atom.

この他幾つかの系に適用した結果，今回開発した相対論的 PS 法は十分効率的で，重原子を含む大規模分子系の計算に有効な方法となることがわかった．当日は理論の詳細とあわせ，実際に大規模重原子分子系の計算結果を示す予定である．