3Ba01

Multiresolution Quantum Chemistry in Multiwavelet Bases:

Analytic gradient and linear response theory in Hartree-Fock/Kohn-Sham method

([1] Oak Ridge National Laboratory, [2] University of Colorado)
○Takeshi Yanai,[1)] George I. Fann,[1)] Robert J. Harrison,[1)] Gregory Beylkin[2)]

Abstract

A new numerical computation approach for molecular electronic structure theory is presented employing the multiresolution analysis in multiwavelet bases with low-separation rank representation. Our object is to develop an alternative computational framework (including software) for electronic structure computation that is free of basis set error, scales correctly with the system size, and is based upon a firm mathematical foundation oriented toward fast computation with guaranteed accuracy.

In this presentation, we discuss the mathematical background on the multiresolution analysis, several theoretical aspects on initial application to Hartree-Fock and density functional theory, and the primitive (prototype) implementations 'MADNESS' (multiresolution adaptive numerical scientific simulation).

The illustrative results will be provided with respect to the analytic gradient method using the Hellmann-Feynman theorem and the excitation calculation via linear response theory in Hartree-Fock and density functional theory.

Keywords: multiresolution analysis, multiwavelets, low-separation rank, O(*N*) computation, Hartree-Fock, density functional theory, analytic gradient, Hellmann-Feynman theorem, linear response theory, time-dependent Hartree-Fock / density functional theory (TD-HF/DFT)

Multiresolution Quantum Chemistry in Multiwavelet Bases: Hartree-Fock/Kohn-Sham 法の解析的微分法と励起状態計算法

要旨: Multiwavelet に基づく Multiresolution（多重解像度）解析を用いて、電子状態理論（特に分子軌道法）の新しい数値計算法と理論的アプローチを発表する。本発表では、積分演算子を活用した Hartree-Fock / Kohn-Sham-SCF 法の解法、線形応答法からの励起状態計算法、Helmann-Feynmann theorem を用いた解析的微分法、また幾つかの応用計算例を紹介する。本手法は、保証精度の内で基底関数誤差は無く、分子のサイズに対して正しく計算コストがスケーリングするように開発されている。

3Ba02

RT 並列アルゴリズムを用いた大規模 Fock 行列の高速計算

(大正製薬) ○高島 一、北村 一泰

【序】 Hartree-Fock 計算の殆どは二電子積分とそれに続く Fock 行列計算で占められており、理論上は大規模並列化が有効なはずである。だが実際は、Gaussian や GAMESS などの市販プログラムにおける並列計算の並列化効率は概してよくない。それは、現在の並列化手法が、1000 基底程度までの大きさの分子を 10 台規模までの並列計算機環境で計算する事を前提として作られているからである。そこで我々は、WS クラスターのような並列分散計算機環境に適した大規模 Fock 行列計算法として、RT 並列アルゴリズム[1]を開発してきた。

RT 並列アルゴリズムは、行列データ転送をできるだけ外側のループで行うように工夫すると同時に、蛋白質のような大規模系で重要となる積分カットオフの概念を行列データ転送にも拡張することで高いデータ再利用性およびデータ通信量の最小化を実現しており、大規模計算を分散メモリ計算機環境で実行するのに適した並列計算方法である。また、各並列ノードに必要なメモリ量は分子の大きさによらずほぼ一定 (数 MB) であり、どんな大規模分子にも適用できる。

今回、WS クラスターを用いて様々なテスト計算を行い、GAMESS と計算時間を比較した。その結果、**RT 並列計算法は、並列化効率がよいだけでなく、1cpu での計算でさえも大規模系ほど GAMESS に比べて顕著に高速になる**事が分かった[2]ので、あわせて報告する。

【方法】 並列化は MPI を用い、マスタースレーブ方式で行った。計算機は、AthlonMP 1.2GHz が 2cpu 搭載されたマシン 25 台 (合計 50cpu) を用いた。各マシン間は 2 本の 100Base-T で接続されている。OS は Linux RedHat 7.1 である。二電子積分計算は classical な小原法を用いた。

【結果】 1台の WS で RT 並列の計算速度を検証したところ、大規模系になるほど GAMESS に比べて高速であり、(RT 並列であるがゆえに積分計算数が多いにも関わらず) 最大 4.5 倍以上の高速計算を実現した (Table 1)。次に、50cpu の並列 WS クラスターで並列計算を実施したところ、25 台程度までは極めて良好な並列化効率を示した。ただしこれ以上の台数での並列化効率は少し低下しており、48cpu で約 33 倍であった (Fig.1)。これらの結果、GAMESS での単体計算に比べて最大 150 倍以上の高速計算を実証した。

【考察】 1cpu での計算でさえ RT 並列プログラムが (特に大規模系で) 高速である理由として、カットオフを予め考慮したループ制御、nonredundant basis sets の概念の導入[2]、及びキャッシュヒットを意識したアルゴリズム設計などが挙げられる。実際、RT 並列においては、原始積分 1 個あたりの計算時間は系の大きさによらずほぼ一定であるが、系が大きくなるにつれて積分縮約度が低下するために縮約積分 1 個あたりの計算時間は短くなっている。逆に GAMESS では、系が大きくなるにつれて縮約積分 1 個あたりの計算時間が急速に増大している (Table 2)。また、並列化効率が低下している理由は、並列台数の増加によってホスト計算機での計算 (送受信する行列データの処理) や通信が律速になっているからであり、この部分を中心に現在プログラム改良中である。なお、計算時間の 60～80%は初期積分計算等で占められており、この部分の高速計算手法の開発が望まれる。

（データいずれも 2003 年 7 月現在）

Table 1　1 cpu による Fock 行列計算時間(sec)：RT 並列と GAMESS の比較

分子	基底数	Fock 計算時間(sec)			RT/GMS
		RT	GAMESS	速度比	積分数比[a]
1) Asn	97	15.5	7.7	**0.50**	2.29
2) Val-Leu-Phe	305	604.3	546.0	**0.90**	2.95
3) PATGDFMNMSPVG(PDB:1GAQ)	997	9397.0	43717.4	**4.65**	3.62

基底関数は MIDI。Cutoff threshold=1.0e-15。Schwarz inequality cutoff, Differential Fock method は利用せず。[a]GAMESS に比べて RT 並列で計算される二電子積分数の比。

Figure 1　WS クラスターにおける RT 並列の並列化効率（上記テスト 3)の場合）

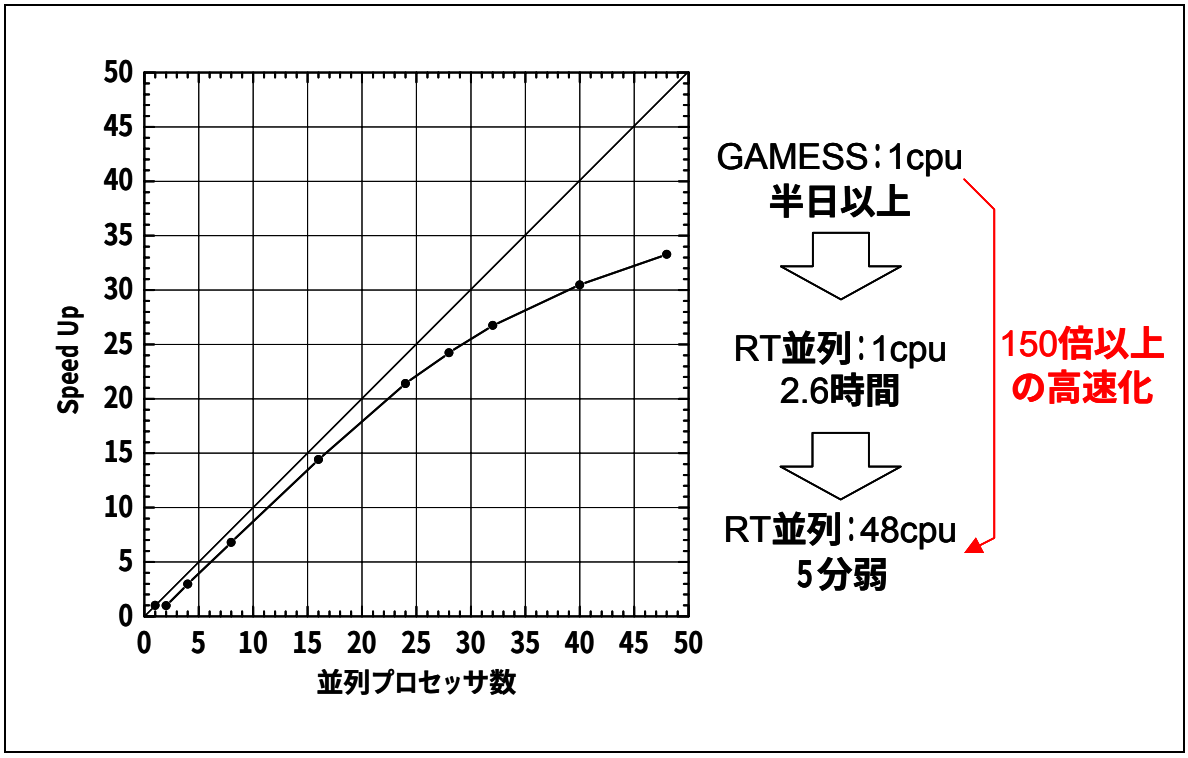


Table 2　積分一個あたりの平均計算時間(ns)：RT 並列と GAMESS の比較

	基底数	原始積分 1 個の平均計算時間(ns)			縮約積分 1 個の平均計算時間(ns)			平均縮約度[b]
		RT	GAMESS	速度比	RT	GAMESS	速度比	
1)	97	189	n/a[a]	n/a	774	881	**1.14**	4.10
2)	305	202	n/a	n/a	490	1306	**2.66**	2.43
3)	997	199	n/a	n/a	395	6662	**16.85**	1.99

[a]n/a：not available。[b]平均縮約度=全原始積分数/全縮約積分数。

[1] H.Takashima et al., "A Novel Parallel Algorithm for Large-Scale Fock Matrix Construction with Small Locally Distributed Memory Architectures: RT Parallel Algorighm", *J.Comp.Chem.*, **23**, 1337 (2002)

[2] H.Takashima and K.Kitamura, "Rapid Computation of all sets of electron-repulsion integrals for large-scale molecules", *Chem.Phys.Lett.*, **377**, 43 (2003).

3Ba03

相対論的 pseudospectral 法の開発

(東大院工 [1)] ・JST, PREST[2)]) ○中嶋隆人 [1, 2)], 平尾公彦 [1)]

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,

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

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

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，

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

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，十分満足の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)]	-.2282	-.1982	-.2274	-.1966	------
CPU (h) [d)]	4.98	0.19 [e)] / 0.91	0.19 [e)] / 1.68	0.19 [e)] / 1.09	------

a) Grid points: 75×194 = 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: 35×38 = 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．

3Ba04

Cs から Ra の典型元素に対する 相対論効果を考慮した電子相関用基底関数

(北大院理, 苫駒大, 青森大, 九大院総理工, 室工大工)
野呂武司, 関谷雅弘, ○長内有, 三好永作, 古賀俊勝

1. 序

重い原子を含む分子に対する理論計算において信頼性の高い結果を得るためには，電子相関とともに相対論効果を考慮する必要がある．4 成分 Dirac-Fock-Roothaan 計算や 2 成分準相対論的 Hartree-Fock (HF) 計算のための相対論効果を考慮したガウス型基底関数はいくつか報告されており，また，主な相対論効果を考慮した種々の有効内殻ポテンシャル (ECP) 法は広く用いられている．しかし，電子相関を記述するための基底関数は Xe 原子までに対してはいくつか存在するものの，より重い原子に対してはほとんどない．長内，野呂，三好は Ga-Kr，In-Xe および Tl-Rn の各原子に対して相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) を通じて主な相対論効果を考慮した配置間相互作用 (CI) 計算から得られる原子自然軌道 (ANO) として電子相関用ガウス型基底関数を作成した [1]．本研究では，Cs から Ra の 10 個の典型元素に対して相対論効果を考慮したときに価電子の相関を適正に記述するための基底関数を作成する．ここでは，全電子計算に基づくことにより MCP の利用に由来する曖昧さを廃するとともに基底関数の有効性と経済性の観点から縮約ガウス型関数 (CGTF) を用いる．

2. 計算方法

電子相関用 CGTF 基底の軌道指数と縮約係数は，次のように定義される正確な自然軌道 (NO) あるいは K-軌道 (KO) からのずれ Δ が最小となるように決定する．

$$\Delta = \sum_{k=1}^{N_f} n_k \int d\mathbf{r} \left| \phi_k(\mathbf{r}) - \Phi_k(\mathbf{r}) \right|^2 w(\mathbf{r}),$$

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{M} c_{ki} \chi_i(\mathbf{r}).$$

ここで, $\phi_k(\mathbf{r})$ は正確な NO あるいは KO, n_k は占有数, N_f はその個数であり, 重み関数 $w(\mathbf{r})$ には $1/r^2$ を採用した．$\chi_i(\mathbf{r})$ は CGTF 基底，M はその個数である．われわれはこれまでこの方法を用いて，Xe までの各原子に対して非相対論的取り扱いにより相関用基底関数を作成してきた．ここでは，相対論効果を考慮した正確な NO を求めるために，原子用 CI 計算プログラム“ATOMCI”の 1 電子積分部分に中島と平尾 [2] による 3 次の Douglas-Kroll 近似を組み込み，各原子の基底状態に対して価電子についての 1, 2 電子励起 (SD) CI 計算を行なう．また，これまでは $\chi_i(\mathbf{r})$ としてすべての占有軌道を考慮してきたが，ここで作成する相関用基底関数は準相対論的全電子計算ばかりでなく種々の相対論的 ECP 計算にも利用されることを配慮し，原子価軌道のみを考慮する．こうすることにより，“節”をもつ相関用基底関数が作成される．なお，アルカリ金属原子，Cs と Fr，に対しては，NO の代わりに KO を用いる．

原子の SDCI 計算には，Ba，Tl-Rn，Ra のそれぞれに対して GTF の組 (30*s*30*p*25*d*25*f*25*g*),

(28*s*28*p*23*d*20*d*20*f*)，(33*s*29*p*23*d*20*f*20*g*) を用いた．従って，得られる NO は十分正確なものと考えられる．Cs と Fr の HF 軌道は (30*s*23*p*17*d*) および (35*s*28*p*22*d*18*f*) の組で記述し，KO の表現のために最も拡がった *s*-GTF と同じ軌道指数の *p*-，*d*- および *f*-GTF を 8 ~ 10 個用いた．

Ba および Ra 原子に対しては [1*p*], [2*p*1*d*], [3*p*2*d*1*f*], Tl-Rn の各原子に対しては [1*d*], [2*d*1*f*], [3*d*2*f*1*g*] のそれぞれ 3 種の相関用基底関数を作成した．分割縮約は，Ba と Ra に対しては (3), (21/3)，(211/21/3) とし，Tl-Rn に対しては (3)，(21/3)，(211/21/2) とした．アルカリ金属原子については，各方位量子数 *l* に対して正の固有値を持つ KO が 1 つしか得られないので，相関用基底関数 [1*p*]，[1*d*]，[1*f*] を作成した．用いた原始 GTF の個数はそれぞれ 3，2 および 1 個である．

3. 結果

非常にコンパクトでしかも効率の良い相関用基底関数を作成することができた．特に，ここで作成した相関用基底関数は“節”を持つので，ECP 法に適用する際，内殻軌道との直交成分を記述するための基底関数を追加する必要がないという利点を有する．今回の基底関数は，同じ個数の正確な NO によって算出される相関エネルギーの 98 % 以上を与える．また，MCP とともに用いた場合には，MCP 自身に対して最適化された ANO[1] によって得られる相関エネルギーの 99 % 以上を与える．この相関用基底関数を MCP とともに用いて 2 原子分子 BiH の基底状態における分光学定数を計算した．スピン-軌道相互作用を考慮した SOCI 計算で得られた分光学定数は下表に示すように実験と極めて良い一致を示した．

表：スピン-軌道相互作用を考慮した分光学定数 [a].

Method	R_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	D_e (eV)
MCP/SOCI	1.808 (+0.004)	1725 (-83)	2.31 (+0.05)
REP/CCSD (T)[3]	1.836 (+0.019)		2.24 (+0.08)
REP/MRSDCI[4]	1.832 (+0.016)	1635 (-108)	2.18 (+0.02)
AIMP/MRSDCI[5]	1.834 (+0.011)	1672 (-61)	2.09 (-0.01)
ECP-KDSP/CIPSO[6]	1.858 (+0.015)	1756 (-76)	2.14 (+0.13)
Experiment	1.8087[7]	1697.6[7]	< 2.90[8]

[a] ( ) 内の数値はスピン-軌道相互作用の寄与を示す．

参考文献

[1] Y. Osanai, T. Noro and E. Miyoshi, J. Chem. Phys. **117**, 9623 (2002).

[2] T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. **113**, 7786 (2002).

[3] Y. K. Han, C. Bae, S. K. Son, and Y. S. Lee, J. Chem. Phys. **112**, 2684 (2000).

[4] G. A. DiLabio and P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. **108**, 7527 (1998).

[5] L. Seijo, J. Chem. Phys. **102**, 8078 (1995).

[6] M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, and P. Schwerdtfeger, Mol. Phys. **74**, 1265 (1991).

[7] A. M. R. P. Bopegedera, C. R. Brazier, and P. F. Bernath, Chem. Phys. Lett. **162**, 301 (1989).

[8] K. P. Huber and G. Herzverg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979) Vol. 4.

3Ba05

UTChem - A Program for *ab initio* Quantum Chemistry

Takeshi Yanai[1], Haruyuki Nakano[2], Takahito Nakajima[2,3], Takao Tsuneda[2], So Hirata[4], Yukio Kawashima[5], Yoshihide Nakao[2], Muneaki Kamiya[2], Hideo Sekino[6], and Kimihiko Hirao[2]

[1]Oak Ridge National Laboratory, [2]University of Tokyo, [3]PREST, [4]William R Wiley Environmental Molecular Sciences Laboratory, [5]Institute for Molecular Science, [6]Toyahashi University of Technology

Present molecular quantum theory is highly sophisticated, and has evolved dramatically. Software forms a basis for computational chemistry. However, it is not an easy task for an individual/group to develop a comprehensive new program package in *ab initio* quantum chemistry from scratch. Several years ago, we decided to accept this challenge. In view of the availability of such good programs as Gaussian, Gamess, Molcas, NWChem, etc., one may question the relevance of a new program package. We have three arguments for our project. (1) First, we believe that healthy competition is very important in science. (2) Second, we can have a good harvest by doing research using other programs, but it is an abortive flower. We could not make a true breakthrough if we were circumscribed by current software limitations. (3) Third, in spite of the excellent performance of other programs, there are important and powerful methods that others cannot yet handle. We have developed new methodologies in quantum chemistry, particularly the multireference-based perturbation theory for describing chemical reactions and excited states, relativistic molecular theory to treat heavy elements, parameter-free (less) exchange and correlation functionals in DFT, highly efficient algorithms for calculating molecular integrals over generally contracted Gaussians, etc. UTChem is a research product of our work to develop new and better theoretical methods in quantum chemistry. Most of the codes have been developed recently by Hirao's group at the University of Tokyo. The basic philosophy behind UTChem is to develop methods that allow an accurate and efficient computational chemistry of electronic structure problems for molecular systems in both the ground and excited states. UTChem also contains codes for well-developed methods such as MPn, CI, CC, etc., which are standard in most quantum chemistry programs. We are aiming ultimately at better performance than other programs. UTChem will soon be ready for distribution. Here you will be able to see the features of UTChem. UTChem contains a large number of improvements and some interesting new features, which others cannot match.

Synthetic design and conception for implementation of UTChem

A packaging of UTChem got started in the situation that researchers and students in Hirao laboratory had accomplished their implementations individually on independent developmental environments. The accomplishments are covering wide range of capabilities enough to do a sequence of *ab initio* calculations without using other extant distributions as follows,

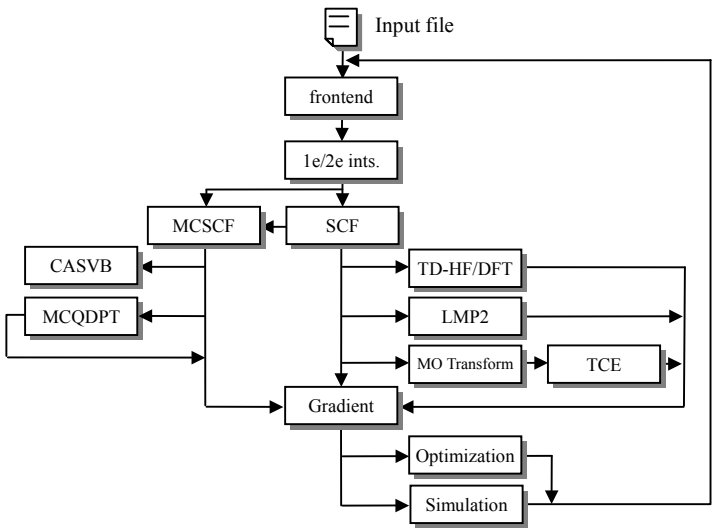
1) multireference perturbation method (MRMP, MCQDPT),
2) multiconfigurational self-consistent field method (QCAS, GMC, CASVB),
3) relativistic 1/2-component method (RESC, DK3),
4) relativistic 4-component method (DHF, DKS),
5) one- and two-electron integrals,
6) direct and conventional self-consistent field method,
7) density functional theory (OP, PFREE),
8) dynamics and simulation involving QM/MM,
9) response theory for Hartree-Fock and density functional theory.

Our synthetic design and conception are basically coming from a practical necessity on how smooth and stressless compilation of the above existing program codes can be carried out. The fundamental structure we desire is that UTChem should be a program suite which enables developer groups to develop separately executable programs of their owns individually with no consolidation into one binary. This approach is based on the development philosophy that programmer groups can program as freely as possible with no disturbance of serious problems and fatal bugs of the damaged codes the other programmer groups have committed, and no intruder of the other developer groups into their own pretty codes and motivations.

Technically, through a sequence of calculations using separated binaries, what the individual program binaries share with each other is data files compliant with the file formats the developers have specified. UTChem itself just governs a number of rules of the file interfaces, (i.e., no subroutine interfaces, no program rules, ...), which are an exclusive way to connect the individual executable binaries. This design is simple and widely used in other program systems, meanwhile a method to control several program binaries has to be implemented so as to distribute them as a reliable and usable program suite. In UTChem, Python language is used to provide a high-level and flexible script to control and manage the calculation flows consisted of separately executed programs. We believe that this implementation also provides an accessibility, in which various developers also easily contribute their own program to UTChem.

As to practical calculation flows, figure 1 depicts a flowchart in UTChem. After the frontend program read a given input file, required one- and two-electron AO integrals are calculated. HF/KS-SCF as well as TD-HF/DFT for excitation energies and Local MP2 are carried out with 2e AO integrals directly-driven or restored from disk. The single-reference electron correlation theories such as configuration interaction theory (CISD, CISDT, CISDTQ), coupled-cluster theory (CCD, LCCD, CCSD, LCCSD, QCISD, CCSDT, CCSDTQ), and Møller-Plesset perturbation theory (MP2, MP3, MP4) achieved by tensor contraction engine (TCE) are following the integral transformation. Multiconfigurational calculations including MCSCF and perturbation (MRMP and MCQDPT) method are connected with AO integral part and HF-SCF part. After the above single-point energy calculations, if necessary and executable, the derivative energies with respect to the nuclear coordinates are derived. The gradients are used in the geometry optimization code and dynamics simulation including QM/MM.

Figure 1. Schematic calculation flowchart in UTChem



3Ba06

原子ゲージ軌道(GIAO)に対する分子積分

（その２）複素引数の不完全ガンマ関数

東京理科大理　石田和弘

「緒言」

原子ゲージ軌道(GIAO)はこれまで主として NMR スペクトルの化学シフトの計算に用いられていて、従来は波動関数を外部静磁場に対して摂動展開することにより GIAO に対する分子積分の計算を巧妙に避けてきている。しかし近年相対論的計算手法の発展が目覚しく例えば Dirac-Hartree-Fock 法やそれに基ずく Post SCF の諸法などの変分計算が広く行われるようになっていてこれらの変分計算手法において GIAO を用いる場合には GIAO に対する分子積分が必要になる。著者は GIAO に対する 14 種類の分子積分公式を報告した [1, 2] がこの 14 種類は(1)重なり積分(2)運動エネルギー積分(3)核引力積分(4)角運動量積分(5)四極子能率積分(6)電磁場積分(7)第一種電磁場勾配積分(8)第二種電磁場勾配積分(9)双極子-電磁場積分の 9 種類の一電子積分および(10)電子反撥積分(11)軌道-軌道相互作用積分(12)スピン-軌道相互作用積分(13)スピン-スピン相互作用積分(14)接触相互作用積分の 5 種類の二電子積分である。このうち(1)と(4)を除く 12 種類の積分公式は本研究により初めて積分公式を導出したものである。そしてこれらのうち(3),(6)-(13)の 9 種類の積分公式中に次式で定義される分子不完全ガンマ関数 $F_m(z)$

$$F_m(z) = \int_0^1 t^{2m} \exp(-zt^2)dt \qquad (1)$$

が現れたが、通常の分子積分公式と異なるのは引数 z が複素数になることである。今回はこの複素引数の不完全ガンマ関数の高速高精度計算アルゴリズムを開発したので報告する。

「予備的考察」

不完全ガンマ関数は次式の如く合流型超幾何関数を用いて表される。

$$F_m(z) = \frac{1}{2m+1}\,{}_1F_1(m+\frac{1}{2}; m+\frac{3}{2}; -z) \qquad (2a)$$

$$= \frac{1}{2m+1}\exp(-z)\,{}_1F_1(1; m+\frac{3}{2}; z) \qquad (2b)$$

従って Taylor 展開は次式となる。

$$F_m(z)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-z)^n}{n!(2m+2n+1)} \qquad (3)$$

また |z| が大きいときの漸近展開は次式となる。

$$F_m(z)=\frac{\Gamma(m+1/2)}{2z^{m+1/2}}-\frac{\exp(-z)}{2z}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\Gamma(m+1/2)}{\Gamma(m-n+1/2)z^n} \qquad (4)$$

またよく知られた漸化式

$$(2m+1)F_m(z)=2zF_{m+1}(z)+\exp(-z) \qquad (5)$$

はもちろん z が複素数で成立する。さて複素引数の $F_m(z)$の計算アルゴリズムは Čársky と Polášek により報告 [3] されているが、彼等のアルゴリズムは数値実験の結果、精度が低くまた高速でもないことが分かったので全く新しいアルゴリズムを開発する必要がある。また Re[z]<0 のときには彼等と同様に $F_m(z)$ ではなく $\exp(z)F_m(z)$のアルゴリズムを開発する。なぜなら Re[z]<0 のときには $F_m(z)$は z=–(x+iy) (x>0)とすると x が大きいとき exp(x)程度に発散するからである。そこで Re[z]<0 のときには次式で定義される $G_m(x+iy)$ (x>0)のアルゴリズムを開発する。

$$G_m(x+iy)=\exp[-(x+iy)]F_m[-(x+iy)] \qquad (6a)$$

$$=\int_0^1 t^{2m}\exp[-(x+iy)(1-t^2)]dt \qquad (6b)$$

「**数値実験結果**」

さて数値実験の結果得られたことを次に列挙する。

(a) Re[z]≥0 の場合には(2a)式を用いて Re[z]<0 のときには(2b)式を用いるのが良い。

(b) (3)式の Taylor 展開は |z|>15 程度で数値的に不安定となりほとんど実用にはならない。

(c) (4)式の漸近展開式は |z|>40 程度で数値的に極めて安定となるので |z|が大きいとき実用的である。

(d) (5)式の漸化式は Čársky Polášek のアルゴリズムでは用いられているが数値的に不安定で、特に |y| が大きい場合など全く実用にならない。

この結果得られたアルゴリズムは当日報告する。

[1] K. Ishida, J. Chem. Phys., **118**, 4819 (2003)

[2] K. Ishida, J. Comput. Chem., (in press); 理論化学討論会 (1O09A) 2003 年 5 月

[3] P. Čársky and M. Polášek, J. Comput. Phys., **143,** 266 (1998)

3Ba07

長距離交換相互作用補正時間依存密度汎関数法の開発

（東大院工[1]、ORNL[2]）○多和田　宜浩[1]、常田　貴夫[1]、柳澤　将[1]、柳井　毅[2]、平尾　公彦[1]

【序】時間依存密度汎関数法（Time-dependent DFT: TDDFT）とは、1 電子励起配置関数相互作用と同程度の計算コストで励起状態のプロパティを精度良く再現する理論である。しかし、従来の汎関数を用いた TDDFT 計算では Rydberg 励起エネルギーおよび振動子強度が過小評価される傾向がある。これは、DFT 交換汎関数が長距離漸近相互作用条件を満足しないことが原因とされてきた。本研究では、新たなアプローチとして長距離交換相互作用補正（Long-range eXchange Correction: LRXC）法[1)]を適用し、これらの欠点を改善することを試みた。LRXC 法は 2 電子間距離が大きい部分のみ Hartree-Fock 交換積分で補正し、従来の汎関数では取り込まれていない長距離交換相互作用をあらわに取り込む。

【理論】Kohn-Sham 法では、Hartree-Fock 交換積分は次式で定義される交換汎関数

$$E_x = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma}\int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma} d^3\mathbf{R} \tag{1}$$

およびその電子密度による微分 $\delta E_x / \delta\rho_{\sigma}$ によって表される。ここで電子反発を誤差関数を用いて短距離成分と長距離成分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1-erf(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \tag{2}$$

ここで、μ は Hartree-Fock 交換積分による補正の度合いを決めるパラメータである。したがって、交換積分は短距離成分 E_x^{sr} と長距離成分 E_x^{lr} の和となる。

$$E_x^{sr} = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma}\int \rho_{\sigma}^{4/3} K_{\sigma}\left\{1-\frac{8}{3}a_{\sigma}\left[\sqrt{\pi}erf\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right)+\left(2a_{\sigma}-4a_{\sigma}^3\right)\exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right)-3a_{\sigma}+4a_{\sigma}^3\right]\right\}d^3\mathbf{R}, \quad a_{\sigma} = \frac{\mu}{6\sqrt{\pi}}\rho_{\sigma}^{-1/3}K_{\sigma}^{1/2} \tag{3}$$

$$E_x^{lr} = -\frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{i}^{occ}\sum_{j}^{occ}\iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}}\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2)\phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2)d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \tag{4}$$

一般に TDDFT においては次式を解くことにより励起エネルギー ΔE と応答関数 $\mathbf{F}$ が得られる。

$$(\mathbf{A}-\mathbf{B})^{1/2}(\mathbf{A}+\mathbf{B})(\mathbf{A}-\mathbf{B})^{1/2}\mathbf{F} = (\Delta E)^2\mathbf{F} \tag{5}$$

ここで、行列 A およびは以下のように定義される。

$$A_{ia\sigma,jb\tau} = (\varepsilon_{a\sigma}-\varepsilon_{i\sigma})\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau} + K_{ia\sigma,jb\tau}, \qquad B_{ia\sigma,jb\tau} = K_{ia\sigma,bj\tau},$$

$$K_{ia\sigma,jb\tau} = (ia\sigma\,|\,bj\tau) + \iint \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\frac{\delta^2 E_{xc}^{sr}}{\delta\rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1)\delta\rho_{\tau}(\mathbf{r}_2)}\phi_{j\tau}(\mathbf{r}_2)\phi_{b\tau}(\mathbf{r}_2)d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + K_{ia\sigma,jb\tau}^{HF} \tag{6}$$

TD-LRXC では誤差関数付き Hartree-Fock 交換積分を含むため、

$$K_{ia\sigma,jb\tau}^{HF} = \delta_{\sigma\tau}\iint \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}_1)\frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}}\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2)\phi_{b\sigma}(\mathbf{r}_2)d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \tag{7}$$

という形をとる。したがって、

$$(A-B)_{ia\sigma,jb\tau} = (\varepsilon_{a\sigma}-\varepsilon_{i\sigma})\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau} + K_{ia\sigma,jb\tau}^{HF} - K_{ia\sigma,bj\tau}^{HF} \tag{8}$$

となり、純粋汎関数では第 2 項は 0 になるが TD-LRXC では 0 とならず非対角項が生ずる。

【計算方法】交換汎関数には Becke1988、相関汎関数には One-parameter Progressive(OP)を用い計算した。また、基底関数には Augmented Sadlej basis を使った。すべての計算は ***UTChem***

で行った。比較として長距離漸近補正を施す van Leeuwen-Baerends(LB)法[2]および Asymptotic Correction(AC)[3,4]法を試みた。AC 法とは漸近領域のポテンシャルの振る舞いが、

$$\lim_{r\to\infty} V_{xc\sigma}(\mathbf{r}) \to -\frac{1}{r} + I_\sigma + \varepsilon_\sigma^{HOMO}, \qquad V_{xc\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_\sigma]}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \tag{9}$$

となるように汎関数に補正をかける方法である。ここで I_σ は σ スピンのイオン化エネルギーであり、$\varepsilon_\sigma^{HOMO}$ は基底状態の HOMO 軌道エネルギーである。Rydberg 軌道エネルギーはイオン化状態エネルギーと近いため、AC 法は Kohn-Sham 法で上がりきらなかった Rydberg 励起エネルギーを押し上げる効果を与えている。LB 法はこの第 2 項目以降の補正を入れない。また、比較として B3LYP/TD-B3LYP も行った。

【結果】窒素分子の励起状態の計算結果を Table に示す。Rydberg 励起では BOP/TD-BOP は 2eV 近い誤差があり、振動子強度も 3 桁の違いがある。しかし、LRXC-BOP/ TD-LRXC-BOP はこれらの誤差を、特に Rydberg 励起において、大幅に改善した。振動子強度は唯一、桁が実験値と一致している。他の理論と比較すると、励起エネルギー、振動子強度の両方において B3LYP/TD-B3LYP を十分に上回る精度を与えている。一方、漸近領域を補正する LB-BOP/TD-BOP はすべてのプロパティを悪化させている。さらに、AC-BOP/TD-BOP は励起エネルギーにおいては、LRXC-BOP/TD-LRXC-BOP を上回る結果を与えているが、振動し強度を 1 桁過小評価する。これらの結果から、Rydberg 励起エネルギー及び振動子強度の過小評価の原因は、交換汎関数の漸近相互作用の再現性の欠如よりもむしろ 2 電子間相互作用の欠如にあることが強く示された。他の分子についても同様な結果が得られた。理論の詳細と他の分子の計算結果は当日発表する。

Table: Computed vertical excitation energies and oscillator strengths of N_2

Excitation Energy(eV)							
State	Transition	LRXC	BOP	LB	AC	B3LYP	Exp.
Valence:							
$^1\Delta_u$	$\pi_u \to \pi_g$	9.89	9.89	9.57	9.99	9.72	10.27
$^1\Sigma_u^-$	$\pi_u \to \pi_g$	9.39	9.59	9.35	9.68	9.31	9.92
$^1\Pi_g$	$\sigma_g \to \pi_g$	9.30	9.07	8.69	9.15	9.24	9.31
$^3\Pi_u$	$\sigma_u \to \pi_g$	10.73	10.27	10.27	10.55	10.62	11.19
$^3\Sigma_u^-$	$\pi_u \to \pi_g$	9.39	9.59	9.35	9.68	9.31	9.67
$^3\Delta_u$	$\pi_u \to \pi_g$	8.33	8.35	8.24	8.41	7.96	8.88
$^3\Pi_g$	$\sigma_g \to \pi_g$	7.75	7.50	7.36	7.53	7.54	8.04
$^3\Sigma_u^+$	$\pi_u \to \pi_g$	7.43	7.55	7.49	7.59	7.03	7.75
Rydberg:							
$^1\Sigma_u^+$	$\sigma_g \to 3p\sigma_u$	11.86	10.26	8.73	12.26	11.53	12.98
$^1\Pi_u$	$\sigma_g \to 3p\pi_u$	11.81	10.27	8.57	12.10	11.55	12.90
$^1\Sigma_g^+$	$\sigma_g \to 3s\sigma_g$	11.34	10.09	8.15	11.54	11.18	12.20
$^3\Sigma_g^+$	$\sigma_g \to 3s\sigma_g$	10.94	9.97	7.81	11.24	10.62	12.00
Mean absolute deviations							
Valence:		0.35	0.40	0.59	0.31	0.54	
Rydberg:		1.03	2.37	4.21	0.73	1.30	
Total:		0.58	1.06	1.80	0.45	0.79	
Oscillator Strength(10^{-2})							
Rydberg:							
$^1\Sigma_u^+$	$\sigma_g \to 3p\sigma_u$	22.05	0.69	8.04	8.36	3.84	27.90
$^1\Pi_u$	$\sigma_g \to 3p\pi_u$	10.13	0.28	4.20	3.09	1.33	24.30
Mean absolute deviations							
Rydberg:		10.01	25.62	19.98	20.37	23.51	
Percentage(%)		39.65	98.19	76.95	78.66	90.37	

【参考文献】

(1)H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, J. Chem. Phys., **115**, 3540(2001)

(2)R. van Leeuwen, E.J. Baerendes, Phys. Rev. A, **49**, 2421(1994)

(3)D.J. Tozer, N.C. Handy, J. Chem. Phys., **109**, 10180(1998)

3Ba08

状態選択時間依存密度汎関数法の開発

（東大院工）○柳澤　将・常田貴夫・平尾公彦

【序】金属表面吸着系において吸着分子の励起状態を選択的に予測することは、表面に吸着した分子の化学反応のレーザー制御などの実験と対応づける上で非常に有用である。時間依存密度汎関数法(TDDFT)は、通常の DFT 計算程度の計算コストで化学系の励起エネルギーを精度良く算出できるため、金属表面吸着系の励起状態の理論的取り扱いにおいて最も現実的な方法論と考えられる。しかしながら、金属表面吸着系では吸着分子の励起状態に対応する状態に加えて、主に金属表面に由来する多数のエネルギー的に近接した状態が混在するために計算結果の解析が難しく、また計算時間も必要以上にかかってしまう。本研究では、金属表面吸着系において興味ある金属―吸着分子間の励起及び吸着分子内の励起のみを選択的に取り扱う時間依存密度汎関数法を開発することにより、計算結果の解釈を容易にするのみでなく、励起エネルギー算出時に計算する行列の次元を著しく下げることで大幅な計算時間の短縮を図ることを目的とする。

【理論】TDDFT の基礎方程式は、

$$\sum_{q'} \widetilde{\Omega}_{qq'}(\omega) \upsilon_{q'} = \Omega_q \upsilon_q \tag{I}$$

と表される。ここで、Ω_q は励起エネルギー値の平方の固有値であり、

$$\widetilde{\Omega}_{qq'}(\omega) = \delta_{qq'}\Omega_q + 2\sqrt{\omega_q \omega_{q'}} \langle q | f_{HXC}(\omega) | q' \rangle, \tag{II}$$

$$\langle q | f_{HXC}(\omega) | q' \rangle = \int d^3 r \int d^3 r' \Phi_q^*(\mathbf{r}) f_{HXC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Phi_{q'}^*(\mathbf{r}'). \tag{III}$$

$$\omega_q = \varepsilon_a - \varepsilon_i, \ \ \Phi_q(\mathbf{r}) = \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}), \tag{IV}$$

i, a はそれぞれ占有・仮想 Kohn－Sham(KS)軌道に対応する添字、$\varepsilon_i, \varepsilon_a$ は KS 軌道エネルギー、$\phi_i(\mathbf{r}), \phi_a(\mathbf{r})$ は KS 軌道である。$f_{HXC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ は Hartree－交換・相関積分核であり、この項によって交換・相関汎関数の効果が取り込まれる。励起エネルギー計算に必要な行列 $\widetilde{\Omega}_{qq'}$ は、初期の DFT 計算で得られた KS 軌道のすべての占有―仮想軌道対の数だけ要素が存在する。金属表面吸着系の TDDFT 計算では、主に金属―吸着分子間及び吸着分子内の励起と、それ以外の励起が解として得られると考えられるが、このうち後者の励起は主に金属表面のみに由来する励起で、狭いエネルギー領域に多数近接して存在する。しかしながら多くの表面化学反応において興味があるのは前者の励起状態なので、TDDFT 計算の過程で吸着分子の励起に関与する占有―仮想軌道対の励起配置のみの選択によって不必要な励起を陽に求めることなく吸着分子の励起を選択的に求めることが理想である。最近、Burke らにより、TDDFT により求められた励起配置にエネルギー的に寄与する軌道は、TDDFT 行列の対角項によって決まることが提案された[1]。

TDDFT 行列の対角項は、

$$\Omega_q^{diag} = \Omega_q + 2\omega_q \langle q | f_{HXC}(\omega) | q \rangle. \tag{V}$$

で表され、Ω_q^{diag} の KS 軌道エネルギーの差 $\Omega_q \left(= (\varepsilon_a - \varepsilon_i)^2\right)$ からのシフトを以下のように定義する。

$$\Delta\Omega_q^{diag} = \Omega_q^{diag} - \Omega_q. \tag{VI}$$

このとき、上記の対角項による近似が成り立つのは、以下の条件が成り立つ場合である。

$$\sum_{q' \neq q} \frac{\Delta\Omega_{q'}^{diag}}{\Omega_q^{diag} - \Omega_{q'}^{diag}} << 1 \tag{VII}$$

上記の式によって、ある注目する励起配置 q と重なりの小さい配置 q' が分かるので、逆に q と重なりの

大きい配置も分かる。これを利用して、重なりの大きい励起配置の組み合わせで通常の TDDFT 行列よりも次元の低い新たな行列を組めば、それらの励起配置のみが関与する励起エネルギー値をよい近似で選択的に求めることが可能である。この方法によれば、励起エネルギー計算に不必要な行列要素の計算を省略することができるため、系によって大幅な計算時間の短縮も可能である。

【計算方法】上述の方法のテスト計算として、Pt(111)表面に CO 分子が吸着した系での励起エネルギー計算のために Pt_{10} クラスターモデル(図 1)による TDDFT 計算を行なった。上述の条件式(VII)によって重なりの大きい励起配置の組み合わせを求めるために、以下のような手続きを行なった。

1. TDDFT 行列の対角項(式 V)のみを、励起状態の点群対称性の既約表現毎に先に計算。
2. 式(VII)により、任意の 2 つの励起配置間の重なりの有無を調べ、重なりの大きい励起配置を集めたブロックに分割。この際、重なりの有無の判定のための適当な閾値を設定(本研究では 10^{-2} を採用)。重なりの有無を調べる際の段階として、図 2 の step0～step2 を用いた。
3. 分けられた各ブロック毎で必要な励起配置に対応する行列要素のみを計算し、各ブロック毎で対角化を施して励起エネルギーを算出。

図 1 の吸着構造は、DMol[3] による Becke88+OP(BOP)/dnp/ecp レベルの構造最適化計算により求めた。
TDDFT 計算における交換・相関汎関数には BOP を、基底関数には LanL2DZ を用いた。

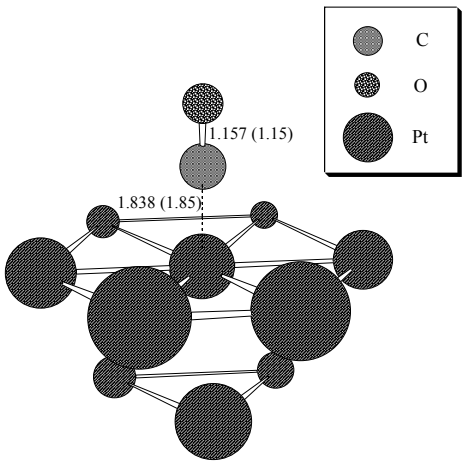


図 1. Pt_{10}---CO による表面吸着モデル
カッコ内は、実験値の構造に対応。

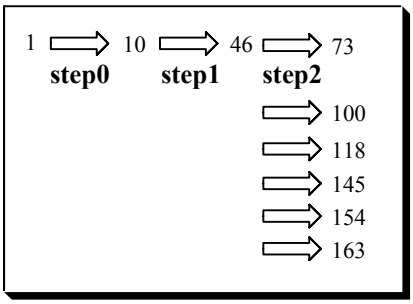


図 2. 励起配置の分割の模式図。矢印は重なりの有無を調べるステップに対応。番号は、励起配置に便宜的に振った番号。

【計算結果及び考察】表 1 に各計算法による励起エネルギー値を示した。CO 分子内の励起エネルギーは step の種類によらず、通常の TDDFT の計算値から 0.1 eV 未満の誤差で再現されるのが分かる。表 2 には全励起配置が式(VII)の適用によりどのように分割されるかを示した。表 2 によると、全励起配置(A_1: 7583、A_2: 878、E: 7156)が step0 では、最大ブロックの励起配置数で A_1: 791、A_2: 43、E: 663 まで分割されることが分かる。実際の行列計算では、励起配置数は最大配置数の二乗のオーダーで計算コストを左右すると考えられるので、step0 の分割により計算コストが通常の TDDFT 計算の 100 分の一程度まで軽減されると言える。一方、step1 及び 2 でも全励起配置が同様に小さなブロックに分割されるが、最大ブロックの励起配置数で各々 A_1: 1262、A_2: 120、E: 1537 (step1)、A_1: 1066、A_2: 141、E: 1897(step2)となり、step0 による励起配置の分割が計算精度をほとんど損なうことなく最も効率的と言える。また条件式(VII)の適用による分割で不要なエネルギー領域の励起に対応するブロックも得られるが、このブロックがどのようなエネルギー領域に属するかは対応する対角項の値で分かるので、計算時に必要なエネルギー領域を指定することにより、このような不要なブロックの行列計算を避けることも可能である。吸着分子内以外の励起エネルギー及び配置の分割による効率化に伴う実際のタイミングの推移等の詳細については当日述べる。

表 1. 励起配置を分割した TDDFT による励起エネルギー値[eV]
"TDDFT"は、分割なしの計算値に対応。

	Step0	Step1	Step2	TDDFT
Singlet (CO σ→π*)	10.25	10.23	10.22	10.20
Triplet	9.78	9.79	9.78	9.78
Singlet (CO π→π*)	9.43	9.43	9.44	9.43
Triplet	8.90	8.90	8.86	8.83

表 2. 各分割方法による、最大ブロックに含まれる配置数。**"TDDFT"**は分割なしの値に対応。

	Step0	Step1	Step2	TDDFT
A_1	791	1262	1066	7583
E	43	120	141	878
A_2	663	1537	1897	7156

【参考文献】[1] H. Appel, E. K. U. Gross, and K. Bruke, Phys. Rev. Lett. **90**, 043005 (2003).

3Ba09

QED(Quantum Electrodynamics) に基く局所応力と化学反応性

(京大院工) ○立花明知

【序】化学反応の場の理論的研究の一環として，本報告においては，QED(Quantum Electrodynamics)に基く一般化された化学反応性の統一的スキームに重要な役割を演ずる量子エネルギー密度と応力・張力密度のくりこみ理論を展開する．とりわけ，量子運動エネルギー密度と共有結合を特徴付ける量子応力・張力密度に由来するスピンドル(spindle)構造の輻射場補正はきわめて見通しのよい形で与えられることを示す．

【理論】 電子間に働く力は輻射場によってもたらされるという“action through medium”（近接作用）の観点から得られた QED [1]における Hamiltonian energy density operator の non-relativistic 極限をとると次式が得られる （cf. rigged QED theory ；[1-4]）：

$$\hat{H}_{\text{non-relativistcQED}}(\vec{r}) = \frac{1}{8p}\left(\hat{\vec{E}}^2(\vec{r}) + \hat{\vec{B}}^2(\vec{r})\right) + \hat{T}(\vec{r}),\ \ \hat{T}(\vec{r}) = \sum_a \hat{T}_a(\vec{r})$$

ここで，$\hat{\vec{E}}(\vec{r})$ は電場，$\hat{\vec{B}}(\vec{r})$ は磁場，$\hat{T}_a(\vec{r})$ は荷電粒子 a の運動エネルギーを表す：

$$\hat{T}_a(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_a}\cdot\frac{1}{2}\left(\hat{c}_a^+(\vec{r})\hat{D}_{ak}^2(\vec{r})\hat{c}_a(\vec{r}) + \hat{D}_{ak}^{+2}(\vec{r})\hat{c}_a^+(\vec{r})\cdot\hat{c}_a(\vec{r})\right),$$

$$\hat{D}_{am}(\vec{r}) = \partial_m + i\frac{Z_a e}{\hbar c}\hat{A}_m(\vec{r})$$

nonadiabatic vibronic interaction を含む化学反応ダイナミクスへの応用に向けて，rigged QED theory [1]においては，原子核の運動も正準量子化された場として取り扱われている．このことにより，電子と原子核の荷電密度と電流密度が統一的な Maxwell 方程式に従い，くりこみ理論への見通しもよい．Fock space で ensemble average をとると任意の領域の量子力学的エネルギー密度が得られる．近接作用として Lorentz force に加えて tension が現れる．定常状態においては両 force density は完全に打ち消しあう．とりわけ，電子の kinetic energy density $n_{T_e}(\vec{r}) = \left\langle \hat{T}_e(\vec{r}) \right\rangle$，tension density $\vec{t}_a^{\,S}(\vec{r}) = \left\langle \hat{\vec{t}}_a^{\,S}(\vec{r}) \right\rangle$ は化学結合の生成・切断の全く新しい描像を与え，新しい化学反応様式の予言に有用であると期待される．また，電子 energy density $n_E(\vec{r})$ を積分すると任意の領域の電子エネルギー $E_{\mathrm{R}} = \int_{\vec{r}\in\mathrm{R}} d^3\vec{r}\, n_E(\vec{r})$ が計算でき，全系のエネルギー分割 $E = \sum_{\mathrm{R}} E_{\mathrm{R}}$ が得られる．

また，領域エネルギー E_{R} は Volta 接触電位，仕事関数を与える：

Electronic drop and atmosphere regions

Electronic drop region $\mathrm{R_D}$

$\mathrm{R_D}$: $n_T(\vec{r}) > 0$ ⟹ Neoclassical reality

Electronic atmosphere region $\mathrm{R_A}$

$\mathrm{R_A}$: $n_T(\vec{r}) < 0$ ⟹ Quantum tunneling

Electronic interface S

S: $n_T(r) = 0$

Chemical potential inequality principle

$$m_{\mathrm{G}} = m_{\mathrm{R}} + \sum_{\mathrm{R}'(\neq\mathrm{R})} a_{\mathrm{R'R}}$$

$$m_{\mathrm{R}} = \left(\frac{\partial E_{\mathrm{R}}}{\partial N_{\mathrm{R}}}\right)_{\mathrm{S,\,v,\,N_{R'(\neq R)}}}$$

$$a_{\mathrm{R'R}} = \left(\frac{\partial E_{\mathrm{R'}}}{\partial N_{\mathrm{R}}}\right)_{\mathrm{S,\,v,\,N_{R''(\neq R)}}}$$

Volta contact potential difference

$$f_R - f_{R'} = \Phi_{R'} - \Phi_R$$

f_{R} : the intrinsic Volta electric potential

Φ_{R} : the intrinsic Herring-Nichols work function

$$m_{\mathrm{G}} = -e\Phi_{\mathrm{R}} - ef_{\mathrm{R}} = -e\Phi_{\mathrm{R'}} - ef_{\mathrm{R'}}$$

$$-ef_{\mathrm{R}} = \sum_{\mathrm{R}'(\neq\mathrm{R})} a_{\mathrm{R'R}}$$

$$-e\Phi_{\mathrm{R}} = m_{\mathrm{R}}$$

原子・分子やイオンの電荷を，rigged QED theory に linear response theory を適用して求めると，通常の静止した状態の電荷（direct charge）のみならず，電子の流れに依存した電荷（static wind charge）や原子核の動的状態に特徴的な電荷（dynamic wind charge）の概念が自然に導かれる[3]. とりわけ，分子エレクトロニクスやナノテクノロジーへの応用においては，局所的な電流密度が極めて大きくなることが十分予想されるので，量子エネルギー密度，量子運動エネルギー密度や量子応力・張力密度に由来する電子ストレス，スピンドル(spindle)構造や dynamic wind charge などの新しい局所力，化学反応性概念が直接的に役立つ.

例えば，基底状態の水素原子の電子の場のエネルギー密度は輻射場，くりこみ補正のない断熱近似で無限大の自己エネルギー密度を除き

$$\frac{1}{8p}E^2_{\text{adiabatic finite}}(\vec{r}) = \frac{4Z^5e^2}{pa^4}\frac{1}{x^4}\left(-1+(1+x+\frac{1}{2}x^2)e^{-x}\right),$$
$$\xrightarrow{x\to 0} -\frac{2Z^5e^2}{3pa^4}\frac{1}{x},$$
$$\xrightarrow{x\to\infty} -\frac{4Z^5e^2}{pa^4}\frac{1}{x^4},$$

運動エネルギー密度は，同様に，

$$n_{T_e}(\vec{r}) = \frac{Z^5e^2}{p\,a^4}(\frac{2}{x}-\frac{1}{2})e^{-x},$$
$$\xrightarrow{x\to 0} \frac{2Z^5e^2}{pa^4}\frac{1}{x},$$
$$\xrightarrow{x\to\infty} o(e^{-x}),$$

ここに，$x=\frac{2Z}{a}r$，$a=\frac{\hbar^2}{me^2}$．従って，全エネルギー密度は

$$n_{H_{\text{adiabaticfinite}}}(\vec{r}) = \frac{4Z^5e^2}{pa^4}\frac{1}{x^4}\left(-1+(1+x+\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{2}x^3-\frac{1}{8}x^4)e^{-x}\right),$$
$$\xrightarrow{x\to 0} \frac{4Z^5e^2}{3pa^4}\frac{1}{x},$$
$$\xrightarrow{x\to\infty} -\frac{4Z^5e^2}{pa^4}\frac{1}{x^4},$$

と書け，原点における cusp condition を満足している．全空間にわたる積分は

$$\int d^3\vec{r}\,n_{H_{\text{adiabaticfinite}}}(\vec{r}) = -\frac{Z^2e^4m}{2\hbar^2},$$

となり，よく知られた値を与える．

講演では，他の反応性指数，輻射場補正やより複雑な原子・分子・凝縮系へのいくつかの応用例を示し，理論の適用範囲を実証する予定である．

References:

[1] "Field Energy Density in Chemical Reaction Systems," A. Tachibana, in *Fundamental Perspectives in Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Lowdin*, Eds. by Erkki Brandas and Eugene Kryachko (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), in press.

[2] "Energy Density in Materials and Chemical Reaction Systems," A. Tachibana, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert Parr,* edited by Sen, K. D. (World Scientific, Singapore, 2002), Chap. 45, pp. 1327-1366.

[3] "First-Principle Theoretical Study on the Dynamical Electronic Characteristics of Electromigration in the Bulk, Surface and Grain Boundary," A. Tachibana, in *Stress Induced Phenomena in Metallization*, edited by S. P. Baker (American Institute of Physics, New York, 2002), pp. 105-116.

[4] "Electronic energy density in chemical reaction systems," A. Tachibana, Journal of Chemical Physics, **115**, 3497-3518 (2001).