

局所ユニタリー変換に基づく大規模分子系のための 2 成分相対論法の開発

○清野淳司¹、中井浩巳^{1,2,3}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科（〒169-8555、東京都新宿区大久保 3-4-1）²早稲田大学理工学研究所（〒169-8555、東京都新宿区大久保 3-4-1）³JST-CREST（〒102-0075、東京都千代田区三番町 5 番地）

【緒言】相対論効果は重原子を含む化合物や、磁氣的分子物性などの内殻電子が関与する現象には不可欠である。相対論効果を正確に取り入れるために、Dirac 方程式に基づく 4 成分相対論法が用いられてきたが、解を得るには電子状態だけでなく、陽電子状態の情報が必要である。そのため非相対論による計算に比べ計算コスト（時間、容量）は膨大となる。一方、この陽電子状態は電子だけを扱っている限りは不要であるため、精度を損なうことなく陽電子状態を省いて計算を行う 2 成分相対論法が開発されてきた。しかし、大規模分子系に適用するための決定的な手法は未だ提案されていない。そこで本研究では 4 成分相対論法の計算精度を保ったまま、大規模分子系にも適用可能な理論を提案する。この手法は陽電子状態の情報を完全に排除する高精度 2 成分相対論法「多電子系のための無限次 Douglas-Kroll 変換 (IODK/IODK) 法^[1]」を基盤に、そのユニタリー変換と相対論効果についての局所性に着目した「局所ユニタリー変換 (LUT)^[2]」を導入することで計算コストを大幅に削減する。

【理論】IODK/IODK 法では 4 成分 Dirac-Coulomb (DC) ハミルトニアン H_{DC} に 1 電子ハミルトニアンのみを完全にブロック対角化するユニタリー変換 $U(i)$ を施す。

$$U^{IODK\dagger} H_{DC} U^{IODK} = \sum_i \begin{pmatrix} h^e(i) & 0 \\ 0 & h^p(i) \end{pmatrix} + \sum_{i>j} \begin{pmatrix} g^e(i,j) & \approx 0 \\ \approx 0 & g^p(i,j) \end{pmatrix} \left(U^{IODK} = U(1) \otimes U(2) \otimes \dots \right) \quad (1)$$

ここで上付文字 e は電子、 p は陽電子のハミルトニアンを表わしている。続いて LUT では、まずユニタリー変換の局所性に注目し、それぞれの部分系を A, B, \dots として、

$$U(i) \approx [U^A \oplus U^B \oplus \dots](i) \quad (2)$$

と近似する。本研究では部分系として原子を用いる。加えて「内殻電子領域では相対論効果が大きく、価電子・分子間領域では小さい」こと、特に「原子間が離れている場合の分子間相互作用は非相対論と同様の挙動を示す」ことを利用して変換する。1 電子項の行列形式は、

$$\langle \chi_\mu^A | \mathbf{H}_2^{LUT} | \chi_\nu^B \rangle \approx \begin{cases} \langle \chi_\mu^A | \mathbf{T}^+ + \sum_{N \in A} \mathbf{V}_N^{NR} + \sum_{N \in A} \mathbf{V}_N^+ | \chi_\nu^B \rangle & (A=B) \\ \langle \chi_\mu^A | \mathbf{T}^{NR} + \sum_{N \in A,B} \mathbf{V}_N^{NR} + \sum_{N \in A,B} \mathbf{V}_N^+ | \chi_\nu^B \rangle & (A \neq B, R_{AB} \leq \tau) \\ \langle \chi_\mu^A | \mathbf{T}^{NR} + \sum_N \mathbf{V}_N^{NR} | \chi_\nu^B \rangle & (A \neq B, R_{AB} > \tau) \end{cases} \quad (3)$$

を用いる。つまり、まず式(3)の 1 行目に関して各部分系内で閉じた領域において変換した運動エネルギー \mathbf{T}^+ と核一電子ポテンシャル \mathbf{V}_N^+ を得、その際生成された U^A を使って部分系間の距離 R_{AB} が閾値 τ よりも小さいときのみ核一電子ポテンシャルに変換を施す (2 行目 \mathbf{V}_N^+)。その他は非相対論と同様に取り扱う (\mathbf{T}^{NR} , \mathbf{V}_N^{NR})。同様に 2 電子項についても LUT による行列形式を導出した。このように相対論効果が影響する必要最低限の変換を行うことで大規模分子系の適用が実現する。

【計算精度】表 1 に HX、X₂ (X = Br, I) についての SCF エネルギーを示す。ハミルトニアンとして、IODK 変換を 1 電子項のみ (IODK/C) または 2 電子項にも適用した (IODK/IODK) ものをを用いた。また LUT についてはそれぞれの効果を検証するため、1 電子項のみに LUT を用いた LUT-IODK/C と、2 電子項のみに用いた IODK/LUT-IODK を採用した。1 電子項について閾値 τ として様々な値を検証した結果、3.5 Å を採用した。本研究ではスピン非依存レベルで計算を行った。通常法からの LUT 法の誤差を括弧内に示す。この結果から 1 電子および 2 電子について LUT を用いた場合の誤差は 0.5 mE_h 以内であり、この系におけるすべての分子について十分な精度を保っていることがわかる。

Table 1. SCF energies calculated with several methods (hartree)

<i>H</i>	NR/C	LUT-IODK/C		IODK/C	IODK/LUT-IODK		IODK/IODK
	<i>E</i>	<i>E</i>	ΔE^*	<i>E</i>	<i>E</i>	ΔE^*	<i>E</i>
HBr	-2572.97460	-2604.96207	(0.02)	-2604.96205	-2605.29462	(0.00)	-2605.29462
HI	-6917.91330	-7111.35207	(0.02)	-7111.35205	-7112.22481	(0.01)	-7112.22482
Br ₂	-5144.76531	-5208.74170	(0.05)	-5208.74164	-5209.41319	(0.04)	-5209.41323
I ₂	-13834.67827	-14221.55851	(0.03)	-14221.55848	-14223.30716	(0.45)	-14223.30761

* Deviations of LUT method from conventional one in mE_h

【計算時間】図 1 に(HI)_{*n*} (*n* = 1, ..., 10) に関して 1 電子項についての IODK 変換に要する計算時間を示す。通常の IODK/C では $O(N^{3.1})$ であり、*N* は原始基底関数の数と相関があるため大規模系では膨大になる。一方 LUT では $O(n^{1.0})$ と線形スケーリングを達成すると同時に、*n* は部分系の個数に比例するためプレファクターも大幅に減少する。図 2 に(HCl)_{*n*} (*n* = 1, ..., 5) 分子に関して 2 電子項についての IODK 変換に要する計算時間を示す。通常の IODK/IODK では $O(N^{4.3})$ であり、この変換により一般的に 4 成分相対論法と同等かそれ以上の計算時間がかかる。この計算時間は非相対論に比べて膨大であり、適用範囲は大きく制限される。一方 LUT では $O(n^{1.0})$ と線形スケーリングを達成しており、大規模分子系にも適用可能である。さらにプレファクターも減少することにより、計算律速が SCF 以降になる。つまり、スピン非依存レベルでは非相対論と同等の計算時間で実現でき、計算可能な分子サイズが格段に増加する。

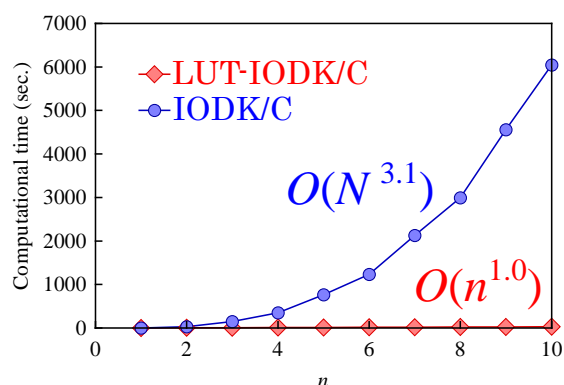


Fig. 1 Computational time of one-electron unitary transformation in (HI)_{*n*} (second).

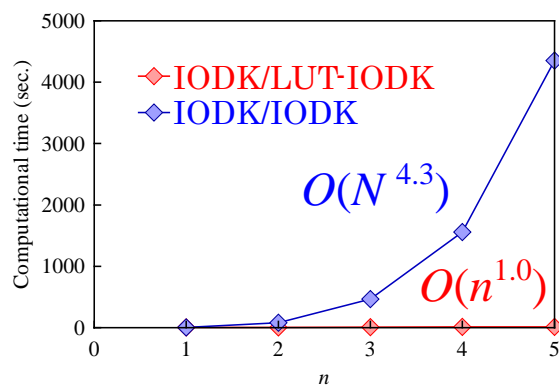


Fig. 2 Computational time of two-electron unitary transformation in (HCl)_{*n*} (second).

当日は高速多重極展開法 (FMM) などの高速な積分計算手法と連結し、さらに分割統治 (D&C) 法と組み合わせることによって、従来の 2 成分相対論法や 4 成分相対論法では計算が困難である、より大きな分子系についての計算結果も示す予定である。

参考文献 : [1] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008). [2] J. Seino and H. Nakai, submitted.