

無限次 Douglas-Kroll 法による構造最適化手法の開発

○中嶋裕也¹, 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)

【緒言】近年、高精度かつ高効率な相対論的手法の開発を目的とした 2 成分相対論の研究がなされている。その中でも、2 成分相対論の 1 つである無限次 Douglas-Kroll 法 (IODK 法)^[1]は 1 電子ハミルトニアンに関して 4 成分 Dirac ハミルトニアンと等価であるため、計算精度を保ったまま計算コストを大幅に削減できる手法である。しかし、IODK 法において構造最適化を始めとする解析的エネルギー微分法は未だ開発途上にあるため、本研究ではその開発を行った。さらに計算コストを下げるために、当研究室で開発してきた、IODK 法の高速度化手法である局所ユニタリー変換 (LUT)^[2]を微分法にも適用し、その高速化を行った。

【理論】IODK 法では、Dirac ハミルトニアンをユニタリー変換により完全にブロック対角化し、その電子部分を 1 電子ハミルトニアンとして用いる。この計算では積分計算を容易にするため、 p^2 空間内で計算を行う。そのとき 1 電子演算子行列は次のようになる。

$$\mathbf{H}_2^+ = \mathbf{X}(\boldsymbol{\Omega}^\dagger \mathbf{G} \boldsymbol{\Omega}) \mathbf{X}^\dagger \quad (1)$$

ここで $\boldsymbol{\Omega}$ と \mathbf{G} はハミルトニアン構成要素、 \mathbf{X} は座標空間への変換行列である。これを微分する際、すべての行列要素には核に関する位置の情報が含まれているため、行列要素ごとに微分する必要があり、これを導出・実装した。変換行列 \mathbf{X} の微分計算は Nasluzov らの手続きにより実行した^[3]。また、LUT では相対論効果およびユニタリー変換の局所性を用いてハミルトニアンが形成され、その 1 電子ハミルトニアンの微分形式は次式のようにになる。

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \chi_\mu^A | \sum_{N \in A, B} \mathbf{V}_N | \chi_\mu^B \rangle \quad (A = B) \quad (2a)$$

$$\frac{\partial (\mathbf{H}_2^{\text{LUT}})^{AB}}{\partial \mathbf{r}} = \left\{ \mathbf{X}^A \boldsymbol{\Omega}^{A\dagger} \left(\frac{\partial \mathbf{G}^{AB}}{\partial \mathbf{r}} \right) \boldsymbol{\Omega}^B \mathbf{X}^{B\dagger} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \chi_\mu^A | \frac{1}{2} p^2 \mathbf{1} + \sum_{N \in A, B} \mathbf{V}_N | \chi_\mu^B \rangle \right. \quad (A \neq B, \tau \leq R_{AB}) \quad (2b)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \chi_\mu^A | \frac{1}{2} p^2 \mathbf{1} + \sum_N \mathbf{V}_N | \chi_\mu^B \rangle \right\} \quad (A \neq B, \tau > R_{AB}) \quad (2c)$$

ここで A, B は部分系、 τ はユニタリー変換する領域を決定するしきい値、 R_{AB} は部分系間の距離、 \mathbf{V}_N は部分系 N における外部スカラーポテンシャルを表す。さらに部分系を原子とする。つまり、式(2a)は変換する領域が原子内で構成されるため、また式(2c)は相対論効果が無視できる領域であるため、非相対論と同じ式となる。したがって、大部分が非相対論と同等でありかつ \mathbf{X} などの複雑な変換の微分形式を必要としないため、計算が高速化される。

【結果と考察】非相対論 (NR), LUT-IODK/C, IODK/C, 4 成分 Dirac-Coulomb (DC) による 2 原子分子の結合長の計算結果を Table 1 に示す。IODK/C は DC との誤差が最大 0.002 Å であり、DC の結果を精度よく再現できている。また、LUT-IODK/C の場合、IODK/C からの誤差が $\tau = 0$ では最大 0.169 Å、 $\tau = \infty$ では最大 0.009 Å であり、 $\tau = \infty$ において IODK/C の結果を再現できる。計算時間に関しては、Ag₂ の場合、IODK/C では 1 電子積分の微分計算に 44.4 秒要するが、LUT-IODK/C ($\tau = \infty$) では 0.26 秒へと短縮され、さらに大きな分子系ではより高速化される。

Table 1. Bond length of diatomic molecules (Å)

Molecule	NR	LUT-IODK/C		IODK/C	DC
		$\tau = 0$	$\tau = \infty$		
CuH	1.568	1.538	1.539	1.540	1.540
Cu ₂	2.033	2.192	2.023	2.023	—
AgH	1.778	1.692	1.701	1.701	1.701
Ag ₂	2.818	2.668	2.707	2.706	2.705
AuH	1.824	Not converged	1.559	1.569	1.567

再現できる。計算時間に関しては、Ag₂ の場合、IODK/C では 1 電子積分の微分計算に 44.4 秒要するが、LUT-IODK/C ($\tau = \infty$) では 0.26 秒へと短縮され、さらに大きな分子系ではより高速化される。

[1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and H. Nakai, submitted. [3] V. A. Nasluzov and N. Rösch, *Chem. Phys.* **210**, 413 (1996).