

局所ユニタリー変換を用いた 効率的な 2 成分相対論法の GAMESS への実装

○中嶋 裕也¹, 清野 淳司², 中井 浩巳^{1,2,3,4}

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 (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京都大学 ESICB (〒612-8520 京都府京都市西京区京都大学桂)

【緒言】相対論効果は重元素を含む分子の構造, 電子状態, 化学的性質を精度よく得るために必須である。我々はこれまで, 4 成分 Dirac 法と同等の精度かつ非相対論的手法 (NR) と同程度の時間で計算可能な高精度 2 成分相対論法, 局所ユニタリー変換-無限次 Douglas-Kroll-Hess (LUT-IODKH) 法を開発してきた [1-5]。本研究ではこれらのエネルギー及びグラジエント計算を量子化学計算パッケージ GAMESS [6]へ実装した。本手法は次の公式リリースにて公開される予定である。

```
$contrl scftyp=rhf runtype=energy
relwfn=LUT-IOTC $end
$basis gbasis=SPKrTZC $end
$data
Sample input for cis-Platin
Cnv 2

Pt 78.0 0.00000 0.00000 -0.12244
Cl 17.0 0.00000 1.81826 1.46113
N 7.0 0.00000 1.59816 -1.56285
H 1.0 0.82604 1.63808 -2.15006
H 1.0 0.00000 2.39652 -0.92766
$end
```

Figure 1. Sample for LUT-IOTC calculation.

【理論と実装】LUT-IODKH 法では, 相対論効果の局所性を利用することで 4 成分 Dirac ハミルトニアンを部分系 (原子) ごとにブロック対角化する。部分系間の相互作用領域の相対論変換は, 各部分系で定義したユニタリー変換を組み合わせることで行う。グラジエント計算では, 部分系が原子であるため相互作用領域のみ相対論変換を行えばよく, 効率的に変換できる。実装では, IODKH 法と等価で GAMESS へ既に実装されている無限次 two-component (IOTC) 法に LUT 法を適用した。

Figure 1 に LUT-IOTC 法を用いる計算のインプットファイル例を示す。\$CONTRL ネームリスト内で用いる相対論的ハミルトニアンを選択する (relwfn = LUT-IOTC)。Table 1 に LUT-IOTC と組み合わせて用いることが可能な計算手法の一部を示す。当研究室で開発および実装されてきた分割統治法 (DC) [7]と共に用いることで, 相対論的ハミルトニアンの生成から波動関数計算まで, 一貫した線形スケーリング計算を可能とする。

【パフォーマンス】Table 2 に重元素を含む分子の全エネルギーを示す。LUT と IOTC とのエネルギー差は最大 0.036 millihartree であり精度よく計算されている。Figure 2 に DFT による二原子分子の振動数と実験値の差 (%) を示す。LUT により実験値との差が最大 6.3 % まで減少し, 相対論効果の寄与が大きい。Figure 3 に DC-LUT 法による計算時間のスケーリングを示す。これより, 相対論法による電子相関計算をほぼ線形スケーリングで実行できることがわかる。

【参考文献】[1] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [2] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [3] J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013) [4] Y. Nakajima, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244107 (2013). [5] Y. Nakajima, J. Seino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* in press. [6] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993). [7] M. Kobayashi and H. Nakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7629 (2012).

Table 1. Capabilities of the LUT-IOTC method.

Energy	SCF, MP2, CI, CC, EOMCC excitation, (TD-)DFT
Gradient	SCF, MP2, CI, DFT, (TD-)DFT
Others	semi-numerical Hessian, divide-and-conquer

Table 2. Total energy (hartree) of molecules.

Mol.	LUT	IOTC	Diff.*
HBr	-2605.103327	-2605.103330	0.003
HI	-7113.436631	-7113.436630	-0.001
HAt	-22874.860692	-22874.860674	-0.018
At ₂	-45748.596737	-45748.596701	-0.036
(HI) ₁₀	-71134.321733	-71134.321755	0.022

*Difference of energy in millihartree.

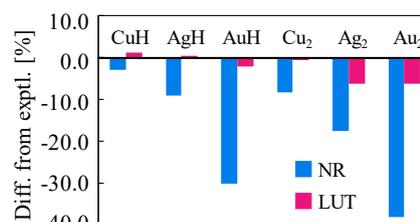


Figure 2. Frequencies of diatomic molecules.

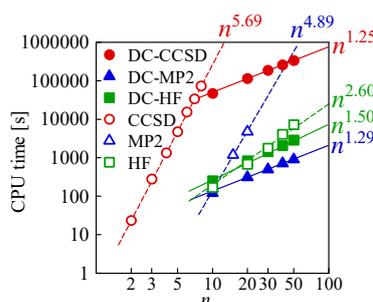


Figure 3. Scaling of DC-LUT.