

相対論的 dual level 密度汎関数法の開発

(東大院工) ○水上渉 中嶋隆人 平尾公彦

mizukami@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】 重原子を含む系の化学現象において、相対論効果は極めて重要であることがわかっている。この相対論効果を考慮する上で出発点となるのは Dirac 方程式である。しかし、Dirac 方程式に基づく4成分相対論は非相対論の場合と比べて2倍以上の基底関数を用いなければならず、大規模な分子系に適用するのは困難である。よって、相対論効果の取り扱いに優れた4成分相対論を、重原子を含む様々な化学現象に適用していくためにはより高速な計算手法の開発が必要となってくる。その方法の一つとして相対論的 dual level 密度汎関数法の開発をおこなった。

【理論】 dual level 密度汎関数法(DFT)は、われわれの研究室で開発された、DFT 計算の新しい近似理論である。⁽¹⁾ dual level DFT では、高いレベルの交換相関汎関数と基底関数のセット、低いレベルの汎関数と基底関数のセット、この異なる二つの組を用いて計算をおこなう。低いレベルのセットを用いて SCF 計算を行い、参照となる電子密度を求める。そして、得られた電子密度を用いて0次のエネルギーを計算し、高いレベルのセットの効果は摂動として取り込むのである。今回われわれは、この dual level DFT を4成分相対論に拡張した。dual level DFT は、小さな基底関数を用いる低いレベルの計算でしか SCF の手続きをおこなわないため、非相対論と比べ多大な基底関数を必要とする4成分相対論の計算に有効である。

【結果】 相対論的 dual level DFT を UTChem プログラムの REL4D パートに実装した。その応用例として、AuH の分光学的定数に対する計算結果を下の表に示す。交換相関汎関数としては、B3LYP を高いレベルと低いレベルでともに用いた。Au の基底関数は、高いレベルで[30s26p17d12f2g]/(11s12p8d3f2g)を、低いレベルで[27s23p15d10f]/(9s9p6d2f)を用いた。H の基底関数は高いレベルと低いレベルともに[8s2p]/(3s2p)を用いた。高いレベルでの通常の SCF 計算の結果を high とし、低いレベルでの通常の SCF 計算の結果を low と示してある。dual level DFT での計算結果は、dual と示した。dual level DFT の計算結果は、高いレベルでの計算結果を精度良く再現しており、低いレベルでの計算結果を大きく改善していることがわかる。また、全計算時間も従来の DFT 計算と比べて少なくとも 4 倍は高速化されていることが確認された。当日は、大きな分子系の結果についても示す予定である。

Table: Spectroscopic constants and CPU times of the AuH molecule

| | high | low | dual | Exptl |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $R_e(\text{\AA})$ | 1.537 | 1.587 | 1.535 | 1.524 |
| $\omega_e(\text{cm}^{-1})$ | 2284 | 1475 | 2279 | 2305 |
| $D_e(\text{kcal/mol})$ | 78.6 | 69.1 | 78.6 | 77.5 |
| CPU(min) | 3530 | 632 | 873 | ----- |

【参考文献】 (1) T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. **124**, 184108 (2006).