

## Picture change 補正による電子密度を用いた

## 2 成分相対論的密度汎関数理論の開発

○大山 拓郎<sup>1</sup>, 五十幡 康弘<sup>1</sup>, 清野 淳司<sup>2</sup>, 中井 浩巳<sup>1,4</sup><sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大 ESICB

oyama\_mg@ruri.waseda.jp

【緒言】重元素を含む化合物の電子状態を定性的・定量的に正しく予測するためには、相対論効果を十分に取り入れた量子化学理論が不可欠である。当研究室ではこれまで波動関数理論を基盤として、局所ユニタリー変換 (LUT) 法[1,2]や分割統治 (DC) 法[3]を用いた高精度かつ効率的な2成分法を開発してきた。これらの手法を密度汎関数理論 (DFT) に拡張するためには、一般的に4成分法から2成分法へと変換する際の電子密度の描像の変化 (Picture change; PC) を考慮する必要がある[4]。しかし、これまでの多くの2成分法に基づくDFT計算ではPCが考慮されておらず、重原子において特に重大な誤差を生じることを示してきた[5]。そこで本研究では、PC補正を施した電子密度の計算手法を開発することで、4成分法と同等の精度を与える2成分相対論的DFT法を確立することを目的とする。

【理論】多くの2成分相対論的DFTにおいて、電子密度 $\rho^{2c}$ を得るために次のような $\delta$ 演算子の期待値計算と同等の計算が行われる。

$$\rho^{2c}(\mathbf{r}) = \langle \psi^{2c} | \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) | \psi^{2c} \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\psi^{2c}$ は2成分波動関数である。しかし、4成分法の電子密度 $\rho^{4c}$ と同様の計算をするためには、次のようなユニタリー変換 $U$ を施した $\delta$ 演算子が必要である。

$$\rho^{4c}(\mathbf{r}) \approx \langle \psi^{2c} | \sum_i U_i^\dagger \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) U_i | \psi^{2c} \rangle \quad (2)$$

本研究では $U$ として無限次Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 変換[6,7]を用い、各グリッド点に対して式(2)の計算を行うことで、PC補正を行った電子密度を算出した。

【数値検証】Fig. 1(a)にSlater交換エネルギーに対して、Fig. 2(b)にVWN相関エネルギーに対して、4成分DFTの計算値を参照とした、PC補正前後 (w/o PC, w/ PC)の2成分DFTとの差分を示す。計算対象として交換エネルギーにはBe様原子を、相関エネルギーにはHe様原子を用い、基底関数としてuniversal Gaussian basis set (40s)を採用した。交換エネルギーでは、w/o PCでは特に核電荷が大きい

ときの誤差が大きいが、w/ PCによって大きく改善されることが確認された。相関エネルギーでは絶対値は異なるが、交換エネルギーと同様の傾向が確認された。

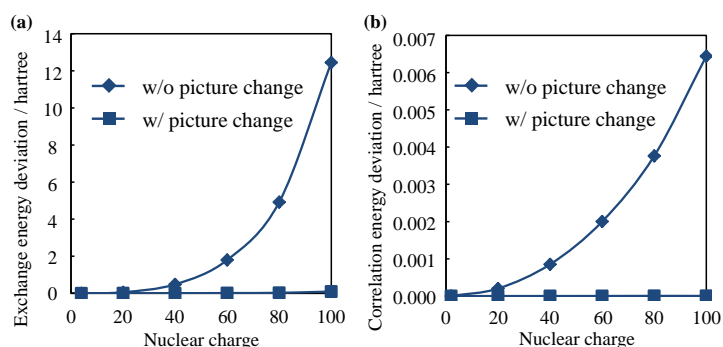


Fig. 1. Deviations of two-component (a) Slater exchange energies and (b) VWN correlation energies from the corresponding four-component energies.

- [1] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102 (2012). [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **139**, 034109 (2013). [4] J. Seino, W. Uesugi, and M. Hada, *J. Chem. Phys.* **132**, 164108 (2010). [5] 大山拓郎, 五十幡康弘, 中井浩巳, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学 (2016). [6] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [7] J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 327 (2008).