

相対論の効果を検討した縮約型基底関数の開発

(北大院理^{*}, 苫駒大^{**}, 室工大工^{***}) 野呂武司^{*}, 関谷雅弘^{**}, 古賀俊勝^{***}

[序] 分子計算ソフトウェアと計算機の発達により, 重原子を含む分子系を扱うことが多くなり, 相対論を考慮する計算が頻繁に行なわれるようになってきた. また, 高い精度が要求される計算において, 遷移金属程度の元素を含む系でも相対論の効果を検討することがめずらしくない. 全電子計算において, 相対論の効果は Douglas-Kroll(DK) 法などの 2 成分計算とスピン軌道相互作用で扱われることが多い. また, 重原子を含む系では内殻電子をポテンシャルとして扱う ECP (MCP を含む) などで相対論の効果が発見されている. 基底関数について見てみると, 全電子計算用の相対論を考慮した基底関数がまだ多くは用意されていない. もっとも広く使われている Pople 等による基底関数は非相対論用であるし, Dunning 等による correlation consistent (cc-) 型の基底関数でも相対論用の基底関数はごく限られている. 本研究では, 全電子計算のための相対論を考慮した基底関数を開発を行なう.

縮約ガウス (contracted Gaussian) 基底関数は, 縮約の仕方によってジェネラル型と セグメント型に分けられる. ジェネラル 型では, 各方位量子数 (l) 毎に基底関数を共通の原始ガウス関数で展開する. 利点としては, 基底関数の最適化が比較的容易で原子系での精度が保証できることである. 短所としては, すべての軌道を, 内殻から最外殻までに必要な原始ガウス関数で展開するため縮約の展開項数が非常に長くなること, また, 全エネルギーがなるべく低くなるように最適化されるために, 内殻電子の記述が重視され, 原子価電子の記述が不足する場合があることである. 一方, セグメント型では各基底関数を独立な原子ガウス関数の組によって展開する. そのため, ジェネラル 型に比べ展開項数が少なくすむが, 高い精度を得るために手間のかかる最適化が必要となる. 本研究では, 基底関数のコンパクトさと精度からセグメント型の縮約を採用した.

[開発における問題点] 一体どの周期の原子から相対論を考慮した基底関数が必要なのだろうか. 原子系で相対論の効果が必要なものは当然開発対象となるが, 原子系では相対論効果は小さいが非相対論で決められた基底関数を相対論を考慮した計算に用いるとある程度以上の誤差を生じる場合にも相対論を考慮した基底関数の開発が必要となる. 後者は, 重い原子と軽い原子で構成された分子系を扱う際に問題になる. このような系では, 計算は当然相対論を考慮する必要がある. しかし, 軽い元素の基底関数として非相対論と同じものを用いても良いとは限らない.

また, 2 成分相対論計算においてもさまざまな定式化が存在し, さらに原子核の取扱いについてもいくつかのモデルが提唱されている. 厳密には, 基底関数の最適化で用いられた計算モデルが, 分子計算で用いられる計算モデルと異なると BSSE などの問題が生じる可能性がある. 例えば, 原子核の点電荷モデルとガウス有限核モデルでは内殻の軌道が異なり, その異なるモデルで最適化された軌道を使うと内殻軌道のわずかな違いを補正するために他の原子の基底関数が使われ, BSSE が生じることになる. もし, このようなモデルの違いによる誤差が無視できないとなると, 良く使われるモデル毎に基底関数を用意する必要がある.

[予備計算] はじめに，モデルによる基底関数の違いを調べるために原子番号 52 の Te についてテスト計算を行なった．まず，非相対論モデルで最適化した古賀-館脇の基底関数 (non)⁽¹⁾ をもとに，Douglas-Kroll の 2 次と 3 次近似を点電荷原子核とガウス有限核で相対論効果を考慮して最適化した 4 種類の基底関数 (DK2Point, DK3Point, DK2Gauss, DK3Gauss) を求め，原子系および Te₂ でテスト計算を行なった．

Te の基底状態 ($5s^25p^4^3P$) の HF エネルギーでは，4 種類の相対論モデルにおいてどの相対論基底関数を用いても最大 0.003 au 程度の違いしか生じなかった．しかし，非相対論用基底関数を相対論計算で用いると，どのモデルでも 64 au 程度という大きな誤差を生じた．さらに，Te₂ の基底状態の分光定数を HF-CCSD(T) で求めた．基底関数として，5 種類の基底関数の $5s, 5p$ を (111) に分割し， $[3d2f1g]$ を加えた．DK3Gauss モデルによる計算結果では，非相対論基底関数は r_e で 0.07 Å， ω_e で 10 cm⁻¹ 程異なる結果を与えたが，4 種類の相対論基底関数は r_e で 0.0001-0.0002 Å， ω_e で 1 cm⁻¹ とわずかな違いしか与えなかった．したがって，Te 程度の原子では非相対論基底関数をそのまま相対論計算には適用できないが，相対論を考慮した基底関数ならば，どのモデルで最適化したかに結果は依らないことになる．本研究では，DK3Gauss モデルを採用することにした．

つぎに 16 属の O₂, S₂, Se₂ について非相対論基底関数を相対論計算に用いてどのような分光定数が得られるかテスト計算を行なった．基底関数は，非相対論と DK3Gauss で最適化し，原子価軌道を分割し $[3d2f1g]$ を加えた．相対論モデルとして DK3Gauss を用い，Te₂ と同様に SCF-CCSD(T) で分光定数を求めた．その結果，O₂ と S₂ では非相対論基底関数を DK3 モデルで用いて得られた分光定数は DK3 基底関数で得られた結果から大きな違いは見出せなかった．他方，Se₂ では，非相対論基底関数を DK3 モデルに用いると r_e で 0.02 Å の違いを生じた．この違いは，高精度計算においては無視できない大きさである．したがって，この周期つまり K の周期からは相対論を考慮した基底関数は必要であると判断した．

[基底関数の開発] 基底関数の開発は K 以降の原子に対して行なっている．まず，K-Xe までの原子については，古賀-館脇による segment 型非相対論用基底関数を初期値として DK3-Gauss で最適化を行なった．最適化された基底関数については，学会当日報告する．

参考文献

- (1) T.Koga, S.Yamamoto, T.Shimazaki, and H.Tatewaki : Theor. Chem. Acc. 108, 41 (2002)