

1 【序】

原子中の原子核を点電荷モデルで取り扱うことが通常行われているが、相対論的波動方程式を非相対論方程式に変換するときに点電荷モデルのポテンシャルでは発散が生じる問題がある。[1,2] 有限サイズ原子核モデルとして均一球分布モデルとガウス球分布モデルを用い、全エネルギーなどにどのような影響を与えるか、また、質量数依存性はどのようになるかを高精度数値計算を使用して求めたので報告する。

近年のコンピュータの発達に伴ない分子軌道計算が大型分子系へ適用できるようになってきて、比較的小型の酵素について分子軌道計算が行われ報告されるようになってきた。大型分子系の分子間相互作用を量子化学計算を用いて研究していく上で発生すると懸念される問題点がいくつかありこれらを解決する基本的な方策の一つはより高い精度で分子間相互作用の量子化学計算を行うことである。この考えに基づき、本研究室では種々の数学関数と誤差関数を高精度で計算するライブラリを開発し、これらを組み合わせて高精度 RHF 計算プログラム QuCCIE を開発した。He から Rn までの 89 状態に対して擬 2 次収束法や真 2 次収束法による収束の様子を閾値 10^{-30} を用いて調べて昨年までに報告している。

2 【原子核モデルと分布関数】

有限な大きさを持つ原子核が作り出す電子へのポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は

$$V(\mathbf{r}) = - \int_{\text{核体積}} \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{R}. \quad (1)$$

ここで $\rho(\mathbf{R})$ は原子核の荷電分布を表す。本研究ではこの荷電分布として二種類のモデルを用いる。一つは**荷電均一球分布モデル** (U と略記) である;

$$\rho^U(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{3Z}{4\pi R_0^3}, & (|\mathbf{R}| \leq R_0) \\ 0, & (|\mathbf{R}| > R_0) \end{cases} \quad (2)$$

原子核半径 R_0 の球内に核荷電 Z が均一に分布していると考えられるモデルであり、このモデルでは半径 R_0 と半径の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ の間の関係が次式になるので

$$\langle R^2 \rangle = \frac{3}{5} R_0^2, \quad (3)$$

この $\langle R^2 \rangle$ が経験的に求められている $\langle R^2 \rangle$ の式 [1]

$$\sqrt{\langle R^2 \rangle} = (0.836 A^{1/3} + 0.570) \text{ fm} \quad (4)$$

に一致するように R_0 の値を決める。つまり、

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} (0.836 A^{1/3} + 0.570) \text{ fm}. \quad (5)$$

ここで A は原子の質量数である。

もう一つは**荷電ガウス球分布モデル** (G と略記) である;

$$\rho^G(\mathbf{R}) = eZ \left(\frac{\xi}{\pi} \right)^{3/2} \exp[-\xi R^2]. \quad (6)$$

原子核の中心の周りに荷電が球状にガウス分布するモデルであり、 $\langle R^2 \rangle$ は次式になる:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{3}{2\xi}. \quad (7)$$

これが (4) 式の $\langle R^2 \rangle$ に一致するように ξ の値を決める。つまり、

$$\xi = \frac{3}{2(0.836 A^{1/3} + 0.570)^2} \text{ fm}^{-2}. \quad (8)$$

3 【核引力積分の表式】

次にこれらのモデルにおける核引力積分の表式を記す。ここで使用する基底関数 ω_{nlm} は実の動径関数 $\chi_{nl}(r)$ に球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ を乗じたもの

$$\omega_{nlm} = \chi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (9)$$

である。そして、この動径関数として規格化していないガウス関数を用いる:

$$\chi_{nl}(r) = r^l \exp[-\zeta_n r^2], \quad (10)$$

なお、この関数の規格化定数は次式になる。

$$N_{nl} = \left[\frac{2(4\zeta_n)^{l+1}}{(2l+1)!!} \sqrt{\frac{2\zeta_n}{\pi}} \right]^{1/2}. \quad (11)$$

原子における電子と原子核の引力積分を計算するには、一電子積分のポテンシャルとして (1) 式の $V(\mathbf{R})$ を使用し $\rho(\mathbf{R})$ として $\rho^U(\mathbf{R})$ または $\rho^G(\mathbf{R})$ を使用して電子座標 \mathbf{r} と原子核座標 \mathbf{R} の両者について積分すればよい。まず、**点電荷原子核モデル** (P と略記) の核引力積分 $\langle n'l | \mathcal{A}_{\text{点}} | nl \rangle$ は

$$\langle n'l | \mathcal{A}_{\text{点}} | nl \rangle = - \frac{(2l)!! Z}{(2\zeta)^{l+1}} \quad (12)$$

になる。均一球分布モデル U では

$$\begin{aligned} \langle n'l|\mathcal{A}_{ij}|nl\rangle &= -\frac{Z \exp(-\eta/2)}{\eta} \sum_{i=0}^l \frac{(2l)!! R_0^{2l+2}}{(2l-2i)!! \eta^i} \\ &\quad - \frac{Z R_0^{2l+2}}{2\eta} (3\eta - 2l - 3) F_{l+1}(\eta/2) \\ &\quad - \frac{Z R_0^{2l+2}}{2\eta} \exp(-\eta/2) \end{aligned} \quad (13)$$

になって、ガウス球分布モデル G では

$$\begin{aligned} \langle n'l|\mathcal{A}_{ij}|nl\rangle &= -\frac{(2l+1)!! Z}{[2\xi(1+\gamma)]^{l+1} (1+\gamma)^{1/2}} \\ &\quad - \frac{Z}{[2(\zeta_{n'} + \zeta_n)]^{l+1} (1+\gamma)^{3/2}} \\ &\quad \times \sum_{j=0}^l \frac{(2j+1)!!}{(2j)!!} \left(\frac{\gamma}{1+\gamma}\right)^j \end{aligned} \quad (14)$$

になる。ここで、 ζ 、 η 、 γ 、および、 $F_m(T)$ は次式で定義したものである；

$$\begin{aligned} \zeta &\equiv \zeta_{n'} + \zeta_n, \\ \eta &\equiv 2(\zeta_{n'} + \zeta_n) R_0^2, \\ \gamma &\equiv \frac{\zeta_{n'} + \zeta_n}{\xi}, \\ F_m(T) &\equiv \int_0^1 dt t^{2m} \exp(-Tt^2). \end{aligned} \quad (15)$$

4 【計算方法】

この研究では水素原子の原子軌道の動径関数 $R(r)$ をガウス関数 χ_i で展開し

$$R(r) = \sum_{i=N_{\min}}^{N_{\max}} c_i \chi_i(r) \quad (16)$$

展開係数 c_i を求める。ガウス関数 χ_i の軌道指数 ζ_i は 1.2 を公比とする等比数列に選び

$$\zeta_i = 1.2^i \quad (17)$$

最大値は $1.2^{N_{\max}}$ 、最小値は $1.2^{N_{\min}}$ で個数 N は

$$N = N_{\max} - N_{\min} + 1 \quad (18)$$

になり、いろいろな個数 N について最適な N_{\max} を求めた。総ての計算は我々の研究室で開発した **QuCCIE** を使用し **10 進数 74.6 桁**の精度で実行した。

5 【水素原子のエネルギー】

表 1 に原子核モデル P、G、U を用いた時の種々の展開項数 N における水素原子の全エネルギーを掲載した。水素原子の厳密な非相対論的全エネルギーは $-0.5a.u.$ であり、 N が 201 の時は 28 桁正しい値になっているが N が小さな値になると正しい値の桁数が減り誤差が増す。誤差部分を黄色で表わした。赤色で表示した部分は G や U のエネルギーが P とは異なる部分を表わす。 N の値に依らず有限サイズの原子核による全エネルギーの修正は同じ桁に現れることが分かる。また、G と U の

違いは小さくて最低でも 5 桁はエネルギーに同じ修正を与えている。全エネルギーの先頭の 14 桁を見ると展開項数 N が 101、151、および、201 のいずれの場合も同じ結果になっている。展開項数 101 で P-、G-、および、U-モデルの違いを十分に議論できることが分かる。

表 1: 原子核モデル P、G、U を用いた時の種々の展開項数 N における水素原子の全エネルギー

N	N _{max}	model	Energy / a.u.
1	-6	P	-4.23817790262134124421009530745
1	-6	G	-4.23817790161334945648557334005
1	-6	U	-4.23817790161334945643227702480
5	-1	P	-4.87958599655667869689668802671
5	-1	G	-4.87958599392970349830347353316
5	-1	U	-4.87958599392970349784546723475
11	4	P	-4.98067722830794899058061243059
11	4	G	-4.98067722476152963723651263970
11	4	U	-4.98067722476152963589588362597
21	12	P	-4.99873260621414622370853221689
21	12	G	-4.99873260198461958146669936095
21	12	U	-4.99873260198461957716691015474
51	38	P	-4.99999977092017424571565675053
51	38	G	-4.99999976624030588965349013133
51	38	U	-4.99999976624030579897867093911
101	84	P	-4.9999999999994996200431180699
101	83	G	-4.99999999529393649930292677606
101	83	U	-4.99999999529392605199645109325
151	131	P	-4.99999999999999999999449727431
151	110	G	-4.99999999529394492459339958533
151	130	U	-4.99999999529393268439754340408
201	179	P	-4.99999999999999999999999999942
201	134	G	-4.99999999529394492459339958533

種々の質量数 A における原子核モデル P、G、U の水素原子の全エネルギーを表 2 に掲げる。表中の質量数は 1、 10^3 、および、 10^6 である。原子核の大きさが、通常のもの、その 10 倍のもの、および、100 倍のものに相当する。

表 2: 種々の質量数 A における原子核モデル P、G、U の水素原子の全エネルギー

log A	N _{max}	model	Energy/a.u.
N = 101			
0	84	P	-4.9999999999999999999999999994996200431180699
0	83	G	-4.99999999529393649930292677606
0	83	U	-4.99999999529392605199645109325
3	80	G	-4.99999981020623739039263466863
3	79	U	-4.99999981020310260284805925964
6	79	G	-4.99998318038453516957784477273
6	82	U	-4.99998317777092576852815681391
N = 151			
0	131	P	-4.999999999999999999999999999449727431
0	110	G	-4.99999999529394492459339958533
0	130	U	-4.99999999529393268439754340408
3	112	G	-4.99999981020623739039263466899
3	130	U	-4.99999981020310266176381282624
6	116	G	-4.99998318038453516957784477273
N = 201			
0	179	P	-4.99999999999999999999999999999999942
0	134	G	-4.99999999529394492459339958533
3	138	G	-4.99999981020623739039263466899
6	143	G	-4.99998318038453516957784477273

6 【参考文献】

1. L. Visscher and K. G. Dyall, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **67**, 207-224 (1997).
2. K. G. Dyall, and K. Fægri Jr., *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford Univ. press, 2007.