

## 相対論的効果を考慮した K-Xe の縮約型基底関数

(北大院理\*, 苫駒大\*\*, 室工大院工\*\*\*, 中京大国際教養\*\*\*\*)

○野呂武司\*, 関谷雅弘\*\*, 古賀俊勝\*\*\*, 齊藤史郎\*\*\*\*

[序] 重原子を含む分子系はもちろん、含まない系でも高精度の計算では相対論の効果を考慮した計算がめずらしくなくなってきた。しかしながら、相対論の効果を考慮した基底関数が必ずしも数多く報告されてはいるわけではない。もっとも広く使われている Pople の基底関数は非相対論用であり、Dunning 等の correlation consistent 型基底関数でも相対論用の基底関数はごく限られた原子にしか用意されていない。本研究では、K-Xe までの原子に対して 2 成分相対論を考慮した基底関数を開発した。これらの原子において相対論の効果は非常に重要であるわけではないが、重原子を含む系を扱う場合には相対論を考慮した計算が必要となる。その際、系に含まれる他の原子も相対論計算を行わなければならない。軽い原子であっても基底関数は相対論用に作られたものを使うことが望ましい。昨年の分子科学討論会において、K 以降の原子に対しては相対論を考慮して作成された基底関数を使う必要があることを報告した。

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、方位量子数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項数が非常に多くなること、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可能性があることである。一方、セグメント型では各基底関数を独立な原始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。

[基底関数の開発] 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おいてもいくつかのモデルが提唱されている。厳密には、分子計算で使うモデルと同じモデルで作成された基底関数を用いることが望ましいが、テスト計算の結果、どのモデルを使って作成した基底関数でも分光定数などの結果にはほとんど影響を与えないことがわかったので、本研究では 3 次の Douglas-Kroll 近似とガウス型有限核モデルを使った。

K-Xe までの原子については、古賀-館脇によるセグメント型非相対論用基底関数<sup>(1)</sup>を初期値として、原子 SCF 計算で最適化を行なった。基底関数の大きさは、第 3 周期原子に対しては (8433/74/7)、第 4 周期原子に対しては (84333/743/74) であり、初期値として用いた古賀-館脇の基底関数より、1s 用の関数により縮まった関数の一つ多く含まれている。得られた基底状態のエネルギーは、B-spline 関数による Hartree-Fock 値<sup>(2)</sup>に比べて、第 3 周期で 0.0149-0.0798 hartree、第 4 周期で 0.0856-0.2431 hartree と単調に増加し、古賀-館脇の非相対論基底関数における数値的 Hartree-Fock との差とほぼ同じ程度であることを確認した。

第 3 周期の 9 個の原子の  $s$  型基底関数の軌道指数-縮約係数を図-1 に示す。

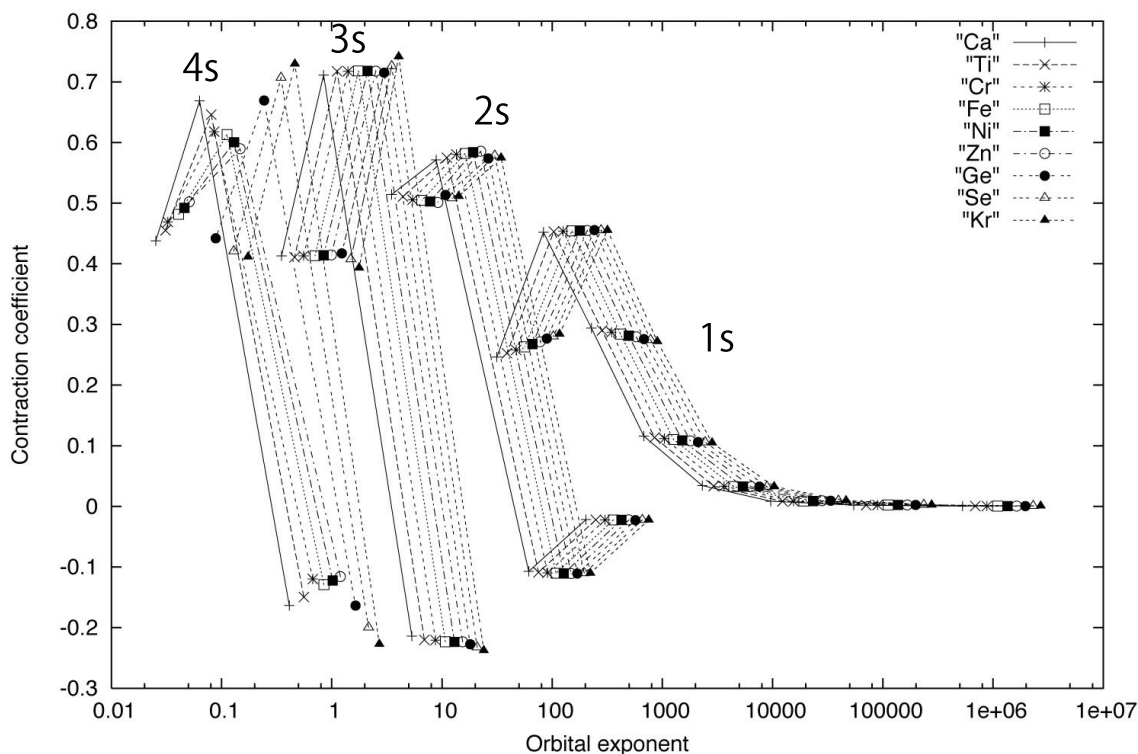


図-1：軌道指数-縮約係数

原子番号と共に縮約基底関数がなめらかに変化していることがよくわかる。また、 $3s, 4s$  関数がノードを表す 1 項と主成分の 2 項で表されている。分子計算では外側 1 項の縮約を解くことによりきれいな DZ の関数を得ることができる。このように、得られた基底関数は古賀-館脇の非相対論基底関数のすぐれた性質を継承した相対論基底関数であることがわかる。

[分子テスト計算] これらの基底関数の性能を確かめるために、4 個の等核 2 原子分子、12 個の異核 2 原子分子の分光定数の計算を行った。原子価軌道の基底関数の縮約を解き、われわれの開発したセグメント型相関基底関数 NOSeC- $n$ ZP ( $n=D, T, Q$ ) を加えた DZP, TZP, QZP 相当の基底関数による CCSD(T) レベルの計算を行った。得られた分光定数は、基底関数のサイズが大きくなるにしたがって、順調に実験値に近づいた。例えば、 $K_2$  では、 $r_e, \omega_e, D_0$  の実験値との誤差は、DZP で  $0.17 \text{ \AA}, 10 \text{ cm}^{-1}, 0.13 \text{ eV}$  であるが、QZP では  $0.05 \text{ \AA}, 0.3 \text{ cm}^{-1}, 0.01 \text{ eV}$  に減少する。また、基底関数重なり誤差も十分に小さく、例えば  $Rb_2$  では DZP でも  $0.02 \text{ \AA}, 0.2 \text{ cm}^{-1}, 0.02 \text{ eV}$  におさえられている。

#### 参考文献

- (1) T.Koga, S.Yamamoto, T.Shimazaki, and H.Tatewaki, Theor. Chem. Acc. 108, 41 (2002)
- (2) S.L.Saito, J. Chem. Phys. 130, 074306 (2009)