

1P092

Sapporo 基底関数 : $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ の高性能縮約型基底関数の開発

(苫駒大¹, 北大院理², 室工大院工³, 室工大技術部⁴)

○関谷 雅弘¹, 野呂 武司², 古賀 俊勝³, 島崎 剛⁴

【序】 我々は、 $_1\text{H}$ 原子から $_{103}\text{Lr}$ 原子までの電子相関用基底関数[1]を開発した。それらの関数は一般的な、DZP、TZP、QZP 基底関数と組み合わせて使うことを前提に作成した。また、 $_{19}\text{K} - _{54}\text{Xe}$ 原子と $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ 原子に対して、それらと組み合わせるために相対論的効果を考慮したセグメント型縮約基底関数も作成した。しかし、これらの原子価用基底関数と電子相関用の基底関数をそのまま組み合わせると、原子によっては重複した関数が出現し、高精度ではあるがコンパクトさに欠ける場合がある。これらの無駄な縮約や冗長性を取り除き、高精度を保ち規模の小さな DZP、TZP、QZP 基底関数 Sapporo の開発を行った。ここでは、 $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ 原子の基底関数について報告する。 $_{1}\text{H} - _{54}\text{Xe}$ に関しては、2P092 で報告する。

【開発の概要と計算方法】 一般に分子の化学結合には、開殻内の電子が重要な役割を果たす。高精度な Post-HF 計算においては、それらの電子相関を考慮する必要がある。つまり、開殻と同じ主量子数である副殻の電子の電子相関も考慮する必要がある、高性能な基底関数にはそれらの電子相関の記述能力も要求される。ランタノイド系列原子においては、 $4f$ 電子がある N 殻電子の電子相関の記述能力が必要となるので、 $N - P$ 殻の電子の電子相関を高精度で記述できるコンパクトで高性能な基底関数を作成する。

DZP では、各殻に対して最大の方位量子数 l より 1 だけ大きな $l + 1$ までの関数を 1 個ずつ最小基底に加え、TZP、QZP と大きくなるに従って、さらに 1 だけ大きな l まで 1 個ずつ関数を加える。複数の殻を考える場合は、この手法をそれぞれの殻に適用して積算し、その合計を基本サイズとする。例えばランタノイド系列原子の DZP は、 P 殻を考えると占有軌道は $6s$ のみなので s と p 、を 1 個ずつ、 O 殻は、 $5s$ と $5p$ が占有軌道で、原子によっては $5d$ も占有されるので s から f まで 1 個ずつ、 N 殻は $4f$ までが占有軌道なので s から g まで 1 個ずつ最小基底に加える。最小基底は $6s4p3d1f$ なので、DZP は $9s7p5d3f1g$ となる。TZP は N から P 殻に対して、さらに 1 だけ大きな l まで 1 個ずつ関数を DZP に加えるので $12s10p8d5f3g1h$ となり、QZP は $15s13p11d8f5g3h1i$ となる。

基底関数の開発手法は、理想とする原子価用関数と電子相関用関数を準備し、決められたサイズと縮約パターンで、それらの双方を出来る限り再現するように最適化する。ただし、高性能かつコンパクトな基底関数を目指しているため、理想とする関数によって得られた電子相関エネルギーを著しく悪化させない範囲内で基底関数のサイズを縮小する。

本研究では、原子価用の理想とする関数として、昨年度の分子科学討論会で報告したセグメント型縮約基底関数を使用した。電子相関用関数は、以前にランタノイド系列原子の電子相関用基底関数[2]を開発したが、 $4s$ 、 $4p$ 、 $4d$ 電子の電子相関は考慮されていないので、新たに Configuration Interaction (CI) 計算を行って自然軌道(NO)を求めた。CI 計算は、Inner ($4s$, $4p$, $4d$, $4f$)電子間と Outer ($5s$, $5p$, $5d$, $6s$)電子間の電子相関を考慮する 2 種類を実行し、得られた 2 組の NO を理想の電子相関用関数として使用した。相対論的効果は、中嶋と平尾[3]による 3 次 Douglas-Kroll (DK3) 近似によって取り込み、原子核の取り扱いにはガウス型有限核モデルを使った。

【結果】 表 1 に、DZP と TZP の結果を示した。表中の()内の値は理想の関数を使ったときに得られた電子相関エネルギーと比較した割合(%)である。 $_{59}\text{Pr}$ - $_{63}\text{Eu}$ 原子、 $_{65}\text{Tb}$ - $_{70}\text{Yb}$ 原子の DZP 基底関数によって得られた相関エネルギーの割合は Outer が 93 - 96%、Inner が 95 - 97%となり、良好な基底関数である。 $5d$ 電子を持つ原子については、90%以下の再現性しかない場合もあり、改良を検討する。TZP 基底関数は $_{57}\text{La}$ 原子の Inner の結果以外は理想の関数をよく再現している。縮約パターンは、DZP が $94321(5)/841(5)/72211/421/3$ 、TZP は $94321(7)/841(7)/721(5)/31(4)/211/2$ とした。TZP は $11s9p7d5f3g1h$ で、 s 、 p 、 d 関数が理想の関数より各 1 個少ないよりコンパクトな基底関数になっている。

QZP 基底関数と励起エネルギーなどによる性能評価は当日会場で報告する。

表 1. 電子相関エネルギー (hartree)

| 原子 | 電子配置 | DZP | | | | TZP | | | |
|------------------|-------------------|----------|--------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | | Outer | | Inner | | Outer | | Inner | |
| $_{57}\text{La}$ | $6s^25d^1$ | -0.19381 | (87.0) | -0.50174 | (86.2) | -0.26165 | (99.7) | -0.63649 | (92.8) |
| $_{58}\text{Ce}$ | $6s^24f^15d^1$ | -0.17745 | (90.9) | -0.54058 | (92.3) | -0.22811 | (99.7) | -0.69560 | (96.1) |
| $_{59}\text{Pr}$ | $6s^24f^3$ | -0.17276 | (95.6) | -0.57887 | (94.8) | -0.20591 | (99.6) | -0.75620 | (96.1) |
| $_{60}\text{Nd}$ | $6s^24f^4$ | -0.17565 | (95.1) | -0.60533 | (95.3) | -0.20969 | (99.5) | -0.80098 | (96.3) |
| $_{61}\text{Pm}$ | $6s^24f^5$ | -0.18143 | (95.0) | -0.63914 | (95.9) | -0.21593 | (99.5) | -0.85176 | (96.5) |
| $_{62}\text{Sm}$ | $6s^24f^6$ | -0.18591 | (94.8) | -0.67129 | (96.1) | -0.22100 | (99.4) | -0.90124 | (96.7) |
| $_{63}\text{Eu}$ | $6s^24f^7$ | -0.18524 | (94.7) | -0.69926 | (96.0) | -0.22034 | (99.4) | -0.94576 | (96.9) |
| $_{64}\text{Gd}$ | $6s^24f^75d^1$ | -0.19105 | (88.2) | -0.66481 | (98.0) | -0.24767 | (98.8) | -0.91374 | (97.2) |
| $_{65}\text{Tb}$ | $6s^24f^9$ | -0.18641 | (93.6) | -0.80175 | (96.6) | -0.22413 | (99.3) | -1.09289 | (97.3) |
| $_{66}\text{Dy}$ | $6s^24f^{10}$ | -0.18385 | (93.4) | -0.84813 | (96.5) | -0.22194 | (99.2) | -1.16092 | (97.6) |
| $_{67}\text{Ho}$ | $6s^24f^{11}$ | -0.18388 | (93.1) | -0.90059 | (96.5) | -0.22259 | (99.2) | -1.23536 | (97.8) |
| $_{68}\text{Er}$ | $6s^24f^{12}$ | -0.18664 | (92.8) | -0.95811 | (96.5) | -0.22616 | (99.2) | -1.31568 | (98.0) |
| $_{69}\text{Tm}$ | $6s^24f^{13}$ | -0.18849 | (92.6) | -1.01386 | (96.5) | -0.22893 | (99.2) | -1.39258 | (98.0) |
| $_{70}\text{Yb}$ | $6s^24f^{14}$ | -0.18406 | (95.1) | -1.06576 | (97.1) | -0.22452 | (100.1) | -1.49957 | (98.6) |
| $_{71}\text{Lu}$ | $6s^24f^{14}5d^1$ | -0.18102 | (81.7) | -1.02455 | (100.6) | -0.25344 | (98.1) | -1.47516 | (102.7) |

【参考文献】

[1] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>

[2] Sekiya, M.; Noro, T.; Miyoshi, E.; Osanai, Y.; Koga, T. J Comput Chem, 2006, 27, 463.

[3] Nakajima, T.; Hirao, K. J Chem Phys 2000, 113, 7786.