

2P092

Sapporo 基底関数：H-Xe の高性能縮約型基底関数の開発と公開

(北大院理*，苫駒大**，室工大院工***)

野呂武司*，関谷雅弘**，古賀俊勝***

[序]本研究では、H-Xe に対して、古賀-館脇の非相対論セグメント型基底関数及び新たに開発した相対論効果を考慮したセグメント型基底関数に、これまでに開発した高精度の縮約型電子相関用基底関数を加えて、高精度かつコンパクトな DZP, TZP, QZP 関数を開発した。この際、むだな縮約や冗長性を取り除き、精度は保ちながら、これまで広く利用されている基底関数よりもはるかに規模の小さな関数系を実現した。この基底関数を Sapporo 基底関数と名づけ web 上で公開した。

[開発]基底関数の作成にあたり、電子相関を s ブロックに対しては $(n-1)s(n-1)pns$ 、 p ブロックに対して $nsnp$ 、 d ブロックでは $(n-1)s(n-1)p(n-1)dns$ まで考慮した。実際の計算において、ここでは想定されていない殻の電子相関を扱う場合には、占有軌道の分割や相関基底の追加が必要となる。逆に、上記の殻のうち部分的にしか電子相関を考慮しない場合には、基底関数が必要以上に自由度を含むことになるが、計算上問題は生じない。なお、H-Ar に対しては非相対論基底関数を相対論計算にそのまま使用しても分子計算の精度に影響を与えないことを確認したので、H-Ar に対しては非相対論計算用基底関数のみを作成し、K-Xe に対しては非相対論用と相対論用の双方を開発した。

DZP, TZP, QZP のサイズは、各殻に対して最大の方位量子数 l より 1 だけ大きな $l+1$ までの関数一つずつ最小基底に加えるのが DZP であり、TZP, QZP と大きくなるにしたがって、さらに 1 だけ大きな l まで一個ずつ関数を増加させる。例えば、 p ブロックでは、DZP で $1s1p1d$ 、TZP で $2s2p2d1f$ 、QZP では $3s3p3d2f1g$ となる。複数の殻を考える場合には、この考え方をそれぞれの殻に適用し積み重ねて得られる基底関数を基本セットとした。ただし、このままでは s ブロックや d ブロックでは、基底関数の規模が非常に大きくなりすぎて使いにくい。そこで、藤永等による Well Tempered Set を拡張した原始ガウス型基底関数を使って理想的な原子自然軌道 (ANO) を作り、この ANO による DZP, TZP, QZP による電子相関エネルギーを計算し、これらの値を著じるしく悪化させない範囲で基底関数の規模を縮小した。表-1 に Ca, Fe, Se の結果を示した。表中の corr は相関エネルギー、% は ANO による相関エネルギーに対する割合を表わす。 d ブロックを除いて DZP, TZP では基本サイズで ANO の相関エネルギーを 90% 以上再現しており十分満足できる。遷移金属では DZP に対して d 関数が基底状態と励起状態を共に表現することが必要であるため、基本セットよりも 1 個だけ大きくなっている。QZP では、どの原子に対しても TZP からの s, p, d 関数の増加分を減らすことができた。

表-1

atom	type	size	HF(au)	corr(au)	%
Ca	DZP	[6s5p1d]	-676.740302	-0.211762	99.4
	TZP	[8s6p3d1f]	-676.740828	-0.270827	97.7
	QZP	[9s7p4d2f1g]	-676.740986	-0.291981	97.0
Fe	DZP	[6s4p3d1f]	-1262.410585	-0.377258	91.8
	TZP	[8s6p4d2f1g]	-1262.411661	-0.505567	91.7
	QZP	[9s7p5d3f2g1h]	-1262.412124	-0.573956	95.8
Se	DZP	[5s4p2d]	-2399.812912	-0.088734	94.7
	TZP	[6s5p3d1f]	-2399.814570	-0.122052	98.8
	QZP	[7s6p4d2f1g]	-2399.814970	-0.130564	99.6

[他の基底関数との比較] 基底関数のサイズと Fe の HF エネルギーと相関エネルギーについて、本研究で開発した基底関数 (Sapporo 基底関数) と cc-型基底関数、及び Roos 等による ANO 基底関数との比較を表-2 に掲げた。

表-2

atom	type	size (No-pGTF)	HF(au)	corr(au)
Sapporo	DZP	[6s4p3d1f](16/13/9/2)	-1262.410585	-0.377258
	TZP	[8s6p4d2f1g](18/13/10/3/2)	-1262.411661	-0.505567
	QZP	[9s7p5d3f2g1h](18/13/9/3/2/1)	-1262.412124	-0.573956
ANO	DZP	[6s4p2d1f](126/60/20/6)	-1262.438880	-.280366
	TZP	[8s6p4d2f1g](168/90/40/12/4)	-1262.443083	-.495690
	QZP	[8s7p6d4f2g](168/105/60/24/8)	-1262.443149	-.562484
cc	TZP	[9s8p6d3f3g](117/78/24/3/3)	-1262.442577	-.577237
	QZP	[10s9p7d4f3g2h](150/105/43/4/3/2)	-1262.443595	-.606167

Sapporo 基底は、HF エネルギーでは他の基底関数よりも若干劣っているが、これは内殻軌道の項数による違いであり、原子価電子の記述には影響を与えないと考えている。相関エネルギーに関しては ANO よりも全般的に良い結果を与えている。cc 基底は Sapporo 基底よりも TZP, QZP のいずれも絶対値の大きな値を与えているが、サイズから判断すると、Sapporo 基底の QZP が cc の TZP に対応すると考えるべきであろう。表中の size(No-pGTF) に CGTF の大きさと各 l の原始 GTF の項数の総和を示した。Sapporo 基底だけがセグメント型であることを反映して、他の 2 つの基底関数に比べて格段に項数が少なくコンパクトな基底関数である。

[web アプリケーションによる公開] Sapporo 基底関数は、<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/> で公開している。利用者が原子名、基底関数の名前、使用ソフトウェアなどを指定すれば、基底関数が入力形式を整えて出力される。現在、ソフトウェアとしては、Gaussian, Gamess, Molpro, Molcas, Turbomole, Dirac, NWChem, Alchemy, Atomci に対応している。