

1P103

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と応用

(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を開発した(<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>)。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。これらの原子価用基底関数と電子相関用の基底関数を組み合わせ、無駄な縮約や冗長性を取り除き、高精度を保ちサイズの小さな基底関数 Sapporo の開発を行い、昨年度の分子科学討論会で報告した。しかし、昨年度の報告では、TZP と QZP 関数は良好な結果を与えたが、DZP 関数には改良の余地が残されていた。今回は、 $_{57}\text{La} - _{71}\text{Lu}$ 原子の DZP 基底関数を改良したので、その結果と Sapporo 基底関数の性能について報告する。

【開発の概要】 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生じる。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り、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、 $4f$ 電子の占有数の異なる状態が近接して多数存在し、 N 殻電子の電子相関も重要となるので、 $O - P$ 殻に加え N 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した。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ので、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。

昨年度報告した DZP 関数の理想とする基底関数のサイズは $9s7p5d3f1g$ であったが、 d 関数と f 関数の自由度の不足が、SCF 関数や電子相関の記述性に影響していた。ここでは、 d 関数と f 関数を 1 個ずつ増やし、理想の基底関数のサイズを $9s7p6d4f1g$ として再度最適化を行い、DZP 基底関数を決定した。

【結果】 表 1 に DZP 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再現率(%)である。Previous DZP 関数による Outer の相関エネルギーの再現率は 82 - 96%、特に $_{57}\text{La}$ 、 $_{64}\text{Gd}$ 、 $_{72}\text{Lu}$ 原子については 90%以下の再現性しかなかったが、Present DZP 関数ではすべての原子で 97%以上と大幅に改善した。Inner の相関エネルギーについては、Previous と Present DZP 関数はほぼ同レベルの記述能力がある。

表 2 に $_{59}\text{Pr}$ 原子の 4I 、 4K 状態への励起エネルギーを示した。Previous DZP 関数は励起状態の SCF 記述能力に問題があったが、Present 関数で改善された。CCSD 計算の結果も、基底関数のサイズが大きくなるにつれて実験値との一致が徐々に良くなっており、良好な傾向を示している。

LaF 分子計算の結果及び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	Outer			Inner				
		Previous	DZP	Present DZP	Previous DZP	Present DZP			
$_{57}\text{La}$	$6s^2 5d^1$	-0.19381	(87.0)	-0.23370	(99.2)	-0.50174	(86.2)	-0.54107	(89.8)
$_{58}\text{Ce}$	$6s^2 4f^1 5d^1$	-0.17745	(90.9)	-0.20447	(99.4)	-0.54058	(92.3)	-0.57622	(91.8)
$_{59}\text{Pr}$	$6s^2 4f^3$	-0.17276	(95.6)	-0.18540	(100.0)	-0.57887	(94.8)	-0.61266	(92.0)
$_{60}\text{Nd}$	$6s^2 4f^4$	-0.17565	(95.1)	-0.18914	(99.9)	-0.60533	(95.3)	-0.64353	(92.4)
$_{61}\text{Pm}$	$6s^2 4f^5$	-0.18143	(95.0)	-0.19541	(99.9)	-0.63914	(95.9)	-0.68029	(92.9)
$_{62}\text{Sm}$	$6s^2 4f^6$	-0.18591	(94.8)	-0.20041	(99.9)	-0.67129	(96.1)	-0.71561	(93.1)
$_{63}\text{Eu}$	$6s^2 4f^7$	-0.18524	(94.7)	-0.19979	(99.9)	-0.69926	(96.0)	-0.74634	(93.1)
$_{64}\text{Gd}$	$6s^2 4f^7 5d^1$	-0.19105	(88.2)	-0.22277	(98.1)	-0.66481	(98.0)	-0.71497	(93.7)
$_{65}\text{Tb}$	$6s^2 4f^9$	-0.18641	(93.6)	-0.20285	(100.0)	-0.80175	(96.6)	-0.80175	(96.6)
$_{66}\text{Dy}$	$6s^2 4f^{10}$	-0.18385	(93.4)	-0.20045	(100.0)	-0.84813	(96.5)	-0.84813	(96.5)
$_{67}\text{Ho}$	$6s^2 4f^{11}$	-0.18388	(93.1)	-0.20095	(100.0)	-0.90059	(96.5)	-0.96069	(95.4)
$_{68}\text{Er}$	$6s^2 4f^{12}$	-0.18664	(92.8)	-0.20438	(99.9)	-0.95811	(96.5)	-1.02174	(95.8)
$_{69}\text{Tm}$	$6s^2 4f^{13}$	-0.18849	(92.6)	-0.20683	(99.8)	-1.01386	(96.5)	-1.08068	(96.0)
$_{70}\text{Yb}$	$6s^2 4f^{14}$	-0.18406	(95.1)	-0.20252	(99.5)	-1.06576	(97.1)	-1.13533	(95.7)
$_{71}\text{Lu}$	$6s^2 4f^{14} 5d^1$	-0.18102	(81.7)	-0.22834	(97.3)	-1.02455	(100.6)	-1.08866	(92.4)

Outer: $5s, 5p, 5d, 6s$ 電子の電子相関を考慮 Inner: $4s, 4p, 4d, 4f$ 電子の電子相関を考慮表 2. $_{59}\text{Pr}$ 原子の励起エネルギー

		全エネルギー ^a (hartree)			励起エネルギー (eV)	
		$6s^2 4f^3 (^4I^o)$	$6s^2 4f^2 5d^1 (^4I)$	$6s^2 4f^2 5d^1 (^4K)$	$^4I^o \rightarrow ^4I$	$^4I^o \rightarrow ^4K$
SCF	Previous DZP	-9233.05618	-9233.04998	-9233.04960	0.169	0.179
	Present DZP	-9233.05959	-9233.06246	-9233.06185	-0.078	-0.062
	TZP	-9233.06904	-9233.07380	-9233.07326	-0.130	-0.115
	QZP	-9233.07539	-9233.07984	-9233.07931	-0.121	-0.106
	Large Set	-9233.07940	-9233.08378	-9233.08325	-0.119	-0.105
CCSD	Previous DZP	-9234.05011 (-0.99393)	-9234.03259 (-0.98261)	-9234.03034 (-0.98074)	0.477	0.538
	Present DZP	-9234.11709 (-1.05751)	-9234.11025 (-1.04779)	-9234.10822 (-1.04637)	0.186	0.241
	TZP	-9234.34874 (-1.27969)	-9234.33337 (-1.25956)	-9234.33161 (-1.25835)	0.418	0.466
	QZP	-9234.46906 (-1.39367)	-9234.45018 (-1.37035)	-9234.44829 (-1.36899)	0.514	0.565
	実験値			>0.504	>0.539	

a: ()内は CCSD 計算による $4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 6s$ 電子の電子相関エネルギー