

3P107

Sapporo 基底関数：*p*-ブロック原子の内殻電子相関を考慮した基底関数の開発

(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] Sapporo 基底関数は、コンパクトでありながら高精度な縮約 Gauss 型基底関数である。現在公開中の基底関数では、*s*-ブロックと *d*-ブロック原子に対して最外殻だけではなく内殻電子の電子相関も考慮されているが、*p*-ブロック原子では考慮されていない。第 1-3 周期とちがって内殻電子の電子相関の影響は第 4 周期以降の原子では相対論の効果とともに無視できない。本研究では、*p*-ブロック原子の内殻 ($n's$, $n'p$, $n'd$) 電子 (n' は第二最外殻の主量子数) の電子相関用基底関数を開発した。

[開発] 内殻相関用基底関数の作成にあたり、電子相関を第 2 周期では $1s$ 電子、第 3 周期では $2s, 2p$ 電子、第 4, 5 周期では $n's, n'p, n'd$ 電子を考慮した。基底関数は、DZP, TZP, QZP の三種類を作成した。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、*sp* 殻では、DZP で $1s1p1d$ 、TZP で $2s2p2d1f$ 、QZP では $3s3p3d2f1g$ となる。ただし、テスト計算の結果、第 3 周期までの原子では内殻電子相関の寄与が小さかったので、第 2 周期では DZP まで、第 3 周期では TZP までしか作成しなかった。基底関数の最適化は、従来どおり、藤永らによる 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 を最も良く再現するように展開係数、軌道指数を決定した。このようにして作成した内殻相関用基底関数を、既に公開中の Sapporo 基底関数に加え、内殻の占有軌道に対応する基底関数を分割し、無駄な縮約や冗長性を取り除いた。QZP では標準的なサイズより、記述性を損なうことなく s, p, d の基底関数の規模を 1 個だけ縮小することができた。

[原子の結果] 表 1 に O, S, Se, Te の結果を示した。表中の E_{corr} は内殻 ($n's, n'p, n'd$) と最外殻の相関エネルギーの和、(%) は ANO による相関エネルギーに対する再現率を表わす。全般的に良好な結果を示している。O と S 以外の TZP および QZP では、ANO の 98% 以上の電子相関エネルギーを与えている。O と S では、内殻の電子相関用基底関数を節約した結果が現われているが、誤差はわずかであり分子計算で問題なく使用できる範囲と考える。

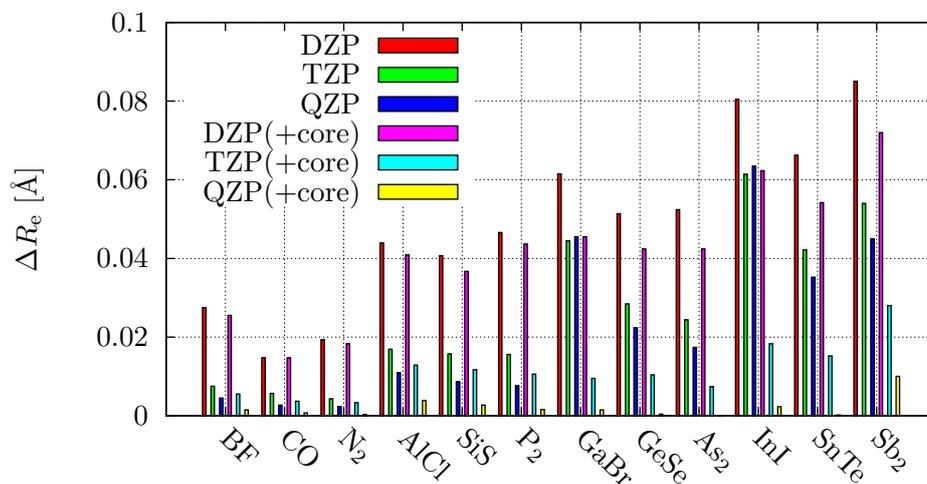
[二原子分子の分光定数の計算] 内殻の電子相関を考慮した Sapporo 基底関数の性能を調べるために、12 種類の二原子分子の分光定数の計算を行なった。計算は、DZP, TZP, QZP を用い、内殻の電子相関を含む計算と含まない計算を行ない、平衡核間距離、振動数、解離エネルギーを求めた。すべての計算は 3 次の Douglas-Kroll 近似で相対論の効果を取り入れ、HF - CCSD(T) によって行なった。プログラムは molpro を使用した。計算結果の中から平衡核間距離の実験値との

表 1: Correlation energies (hartree)

atom	E_{corr} (%)		
	DZP	TZP	QZP
O	-0.159438 (95.5)	-0.199293 (96.5)	-0.210938 (96.4)
S	-0.292959 (96.6)	-0.388445 (98.5)	-0.401451 (94.4)
Se	-0.556547 (93.0)	-0.811817 (99.2)	-0.903950 (99.3)
Te	-0.479291 (96.3)	-0.691820 (99.4)	-0.770178 (98.8)

誤差を図 1 に示した。図中の (+core) が内殻の電子相関を考慮した計算である。周期が下るにしたがって、内殻の電子相関の影響は大きく、第 4, 5 周期において内殻の電子相関を考慮することによる誤差の減少は顕著である。内殻の電子相関を考慮した計算では、DZP-TZP-QZP と誤差は順調に減少し、QZP では 0.02 \AA の範囲で実験値を再現している。他の分光定数については、当日会場で発表する。

図 1: Error in calculated R_e (\AA)



[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、入力形式を整えて基底関数が出力される。現在、Gaussian, Gamess, Molpro, Molcas, Turbomole, Dirac, NWChem, Alchemy, Atomci に対応している。また、Sapporo 基底関数は最新版の Gamess (1 OCT 2011 (R3)) から内蔵されておりキーワードによる利用が可能となった。