

(量子化学研究協会¹, JST-CREST²) 黒川 悠索^{1, 2}, 石川 敦之^{1, 2}, 中辻 博^{1, 2}Molecular integral for one-electron Gaussian type complement functions
generated by the Free Complement (FC) method(QCRI¹, JST-CREST²) Yusaku I. Kurokawa^{1,2}, Atsushi Ishikawa^{1,2}, Hiroshi Nakatsuji^{1,2}

【緒言】

FC 法 (Free Complement, 自由完員関数法) は、原子・分子のシュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論である[1]。order n の FC 波動関数 $\psi^{(n)}$ は order n までの完員関数 $\{\phi_i\}$ の線形結合 $\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{M^{(n)}} C_i \phi_i^{(n)}$ と定義される。ここで完員関数系 $\{\phi_i\}$ は、任意の初期関数 $\phi^{(0)}$ を用いて、 $\{\phi_i^{(n)}\} \equiv \left\{ \left[1 + g(H - E) \right]^n \phi^{(0)} \right\}$ として得られ、この右辺を展開した時に現れる線形独立な関数からなる。係数 $\{C_i\}$ の決定方法としては積分法 (変分法) とサンプリング法の二つが提案されているが、いずれの方法でも Order n が十分に大きいと FC 波動関数は正確な波動関数に収束する。これまで我々は初期関数として主に Slater 型関数を用い、積分法を用いることで、小数電子系のシュレーディンガー方程式を高精度に解いてきた[2]。多電子系に対してはサンプリング法による積分を必要としない方法を開発し、多くの成果を挙げている[3]。積分法についてもその可能性を拓けることは重要である。

【方法】

現在の量子化学計算では基底関数に Gauss 型関数を用いることで積分計算の困難さを回避している。そこで本研究では初期関数として Gauss 型関数を用いることにした。我々の FC 法を適用すると、1 電子関数のハートリー積からなる 1 電子完員関数とそれに r_{ij} 項がかかった 2 電子完員関数が生

表 1. Gauss 型関数による Be の Full CI エネルギー

	HF (au)	Full CI (au)	Exact との差(kcal/mol)
cc-pVDZ	-14.572 338	-14.617 409	31.3
cc-pVTZ	-14.572 875	-14.633 146	21.5
cc-pVQZ	-14.572 968	-14.640 147	17.1
cc-pV5Z	-14.573 012	-14.646 369	13.2
9s9p5d3f2g[4]		-14.656 767	6.6
HF limit/ Exact	-14.573 03	-14.667 36	

成される。本研究では、生成された完員関数のうち 1 電子完員関数に焦点をあてることにする。

初期関数に Gauss 型関数を用いた時の 1 電子完員関数は、 $\phi = r^n \exp(-\alpha r^2)$ という形をしており、従来用いられてきた Gauss 型関数、 $\phi = \exp(-\alpha r^2)$ と比べ、 r^n の項 ($n = 0, 1, 2, \dots$) が新たに付け加わっている。我々はこれらの関数を rGauss 型関数と名付ける。この rGauss 型関数のうち、 n が偶数の場合は従来の計算でも用いられてきたが、 n が奇数の場合は新しい基底関数である。もしこの 1 電子完員関数だけで完全系を張っているならば、その Full CI 計算によりシュレーディンガー方程式の正確な解を得ることができるはずである。本研究では rGauss 関数の有用性について検討を行った。表 1 に rGauss 関数を用いない従来の Gauss 型関数系を用いた Be の Full CI 計算を示したが、軌道指数が最適化されているにもかかわらず正確な解とは 13.2 kcal/mol 程度の大きな誤差があり、従来の Gauss 関数は完全系を張っているとはいえない。

【結果】

原子を対象にするとき、rGauss 型関数を用いた 1 電子積分と 2 電子積分は閉じた形で解析的に計算できる。初期関数に cc-pVTZ の Gauss 型関数を用いて order n で生成された rGauss 関数系を用い、Be の Full CI 計算を行った(表2)。Order が 0 から3に進んでも HF エネルギーはほぼ HF 極限に近いのでほとんど改善されないが、Full CI エネルギーは exact な値に近づき、軌道指数の最適化は行っていないにもかかわらず、order 3 においては exact なエネルギーとの誤差は 1.8 kcal/mol 程度で求まった。このように、原子計算においては上の計算と比較して rGauss 関数は非常に有用であり、ほぼ完全系を張っているといえる。一方分子の場合、同様の計算を行うと多中心 rGauss 型関数の積分が現れる。この積分を解析的に行うことは困難であり、世界的にも積分法は未だ成功していない。このことを踏まえると、1 電子の Gauss 型基底のみで分子系のシュレーディンガー方程式の解としての Full CI 計算を行うことは難しいと考えられる。

表 2. order n の 1 電子完員関数による Be の Full CI エネルギー

	HF (au)	Full CI (au)	Exact との差(kcal/mol)
Order 0 (cc-pVTZ)	-14.572 875	-14.633 146	21.5
Order 1	-14.572 881	-14.649 039	11.5
Order 2	-14.572 891	-14.662 833	2.8
Order 3	-14.572 980	-14.664 495	1.8
HF limit/ Exact	-14.573 03	-14.667 36	

Reference

- [1] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. , 2949 (2000), H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. , 030403 (2004), H. Nakatsuji, Phys. Rev. A , 062110 (2005)
- [2] Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 4486-4494 (2008), H. Nakatsuji, Acc. Chem. Res., published on the web (DOI: 10.1021/ar200340j) .
- [3] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett. 99, 240402-1-4 (2007)
- [4] G. L. Bendazzoli, A. Monari, Chem. Phys. **306**, 153 (2004)