

主量子数が非整数の Slater 軌道に対する分子積分プログラムの開発

(所属なし) 石田和弘 E-mail: k-ishida@fancy.ocn.ne.jp

Development of the computer programs for molecular integrals over the non-integer n Slater-type orbitals

(No affiliation) Kazuhiro Ishida

緒言) 相対論的 Dirac 方程式の厳密解は水素様原子の場合求められていて、主量子数が非整数の Slater 軌道(NInSTO)であることが知られている。有限の原子核を考慮する場合でも原子核外部の厳密解はまったく同じである。さて相対論効果の起源は電子が原子核近傍で光速度に比べて遅くない速度で運動する事と考えられている。従って相対論効果の計算には原子核近傍を正しく記述する基底関数を用いるのが適当と考えられる。しかしながら現実には原子核近傍を正しく記述できない Gauss 型軌道(GTO)を用いた計算が行われている現状である。これは NInSTO に対する分子積分公式および計算プログラムが未開発のためと考えられる。そこで NInSTO に対する分子積分公式および計算プログラムの開発を行ったので報告する。

定義) 本研究で用いる NInSTO は次の表式とする。

$$NInSTO = \chi_A(\vec{r}_A) = r_A^{\nu_A - \ell_A - 1} \exp[-\zeta_A r_A] S_{\ell_A m_A}(\vec{r}_A) \quad (1)$$

ただし $0 \leq n_A - 1 < \nu_A \leq n_A$ とする。ここで n_A は通常の主量子数 (整数) である。Dirac 方程式の厳密解では Z_A を核電荷 C を光速度定数 ($C = 137.0388$) として

$$r_A^{\nu_A - 1} \sum_{n=0}^{n_A - 1} c_n r_A^n \quad (\nu_A = \sqrt{1 - (Z_A / C)^2}; \text{多項式部分は } n_A - 1 \text{ 次}) \quad (2)$$

であるが本研究では(2)式に限定せず広い範囲の Slater 軌道を網羅できるようにした。また Solid Harmonics は

$$S_{\ell_A m_A}(\vec{r}_A) = r_A^{\ell_A} P_{\ell_A}^{|m_A|}(\cos \theta_A) \begin{cases} \sqrt{2} \cos |m_A| \phi_A & (m_A > 0) \\ 1 & (m_A = 0) \\ \sqrt{2} \sin |m_A| \phi_A & (m_A < 0) \end{cases} \quad (3)$$

とし分子積分なので厳密解の複素関数を実関数化したものを用いる。なお本研究では原子単位系を用いる。

分子積分) さて求めるべき分子積分であるが、一電子積分の多くは

$$OEI = \int d\vec{r} \chi_A(\vec{r}_A) \frac{S_{Lm}(\vec{r}_C)}{r_C^{2\ell+1}} \chi_B(\vec{r}_B) \quad (4)$$

二電子積分は

$$TEI = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_A(\vec{r}_{1A}) \chi_C(\vec{r}_{2C}) \frac{S_{Lm}(\vec{r}_{12})}{r_{12}^{2\ell+1}} \chi_B(\vec{r}_{1B}) \chi_D(\vec{r}_{2D}) \quad (5)$$

の形式をしているものを考える。例えば (L, ℓ) の値で分類すると

$(L = \ell = 0)$ のとき $OEI =$ 核引力積分、 $TEI =$ 電子反撥積分

$(L = \ell = 1)$ のとき $OEI =$ Field integral, $TEI =$ スピン軌道相互作用積分

$(L = 2, \ell = 1)$ のとき $TEI =$ Breit 相互作用積分

$(L = \ell = 2)$ のとき $OEI =$ Field Gradient integral, $TEI =$ スピン-スピン相互作用積分等々である。いまもし基底関数が GTO であったとき(4)式および(5)式の積分が収束する必要十分条件は $0 \leq \ell \leq L$ である[文献 1]。さて基底関数が NInSTO であるとき(4)式および(5)式の積分が収束する十分条件が $0 \leq \ell \leq L$ であることが簡単に証明できる。それは(4)式および(5)式の積分の近似値を常にいわゆる STO-NG 展開近似により計算できることを意味する。ただしひとつの主量子数 ν_A に対応して展開係数および軌道指数(exponent)を個々に定めねばならない。STO-NG 展開の電子反撥積分に対する近似精度は主量子数が整数の場合 $N=23$ で相対誤差 $10^{**}(-15)$ (有効桁数 15) が得られている。また必要な積分公式は三次元 Fourier 変換[文献 1]を用いて容易に求まる。

最小自乗法) STO-NG 展開の係数および軌道指数を定めるには最小自乗法を用いるがこれは線形計画法および非線形計画法となる。すなわち展開係数を定めるのには線形計画法を用いて連立一次方程式 $\sum_{q=1}^N C_q S_{pq} = F_p$ を解けばよい。こ

ここで C_q は展開係数 $S_{pq} = \int d\vec{r} |S_{\ell_A m_A}(\vec{r})|^2 \exp[-\alpha_p r^2 - \alpha_q r^2]$

$F_p = \int d\vec{r} |S_{\ell_A m_A}(\vec{r})|^2 r^{\nu_A - \ell_A - 1} \exp[-\alpha_p r^2 - \zeta_A r]$ である。exponents $\{\alpha_p\}$ をさだめる

には $f(\{\alpha_p\}) = \sum_p \sum_q C_p S_{pq} C_q - 2 \sum_p F_p C_p$ を非線形関数として最小化すればよい

(非線形計画法) [文献 2]

計算プログラム) 現在作成済みのプログラムは一電子積分が(1)重なり積分(2)運動エネルギー積分(3)運動量積分(4)核引力積分(点電荷核および数種の有限核モデル)(5)双極子能率積分(6)Field integral(7)Field gradient integral である。二電子積分は現在電子反撥積分のみである。今後はその他の二電子積分プログラムの順次作成を予定している。

[文献 1] K. Ishida, J. Comput. Chem. **33**, 924-936 (2012)

[文献 2] R. Fletcher, "Practical methods of optimization", Vol. 2 (1981)