

2E12

分子科学討論会於東京工業大学 2015/09/17

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

(その2) 電子反撥積分の並列計算

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

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

## II. Parallel computation of the electron repulsion integral

(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。本年は昨年の続きとして電子反撥積分(ERI)の並列計算について報告する。

**定義** 本研究で用いる NInSTO は次の表式とする。(これを  $n_A \ell_A$  軌道と呼ぶ)

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

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  $C$  を光速定数 (原子単位系では  $C = 137.0388$ ) 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  $(L, \ell)$  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。

**STO-NG 展開の近似精度** 本研究ではいわゆる STO-NG 展開を用いて上記積分値を近似計算する。近似の精度を調べると、一中心電子反撥積分の場合に下表のごとく充分な精度が得られた。

**Absolute and relative errors in one-center ERI over non-integer n STOs calculated with the STO-NG expansion approximation**

Reference value=0.75001 47061 89959 3	Abs. Error	Rel. Error	L.S.F.	
STO-12G	0.75001 47055 65764 0	0.624E-09	0.832E-09	0.24E-09
-13G	47060 07949 6	0.182E-09	0.243E-09	0.69E-10
-14G	47061 34713 8	0.552E-10	0.736E-10	0.21E-10
-15G	47061 72567 7	0.174E-10	0.232E-10	0.66E-11
-16G	84297 2	0.566E-11	0.755E-11	0.22E-11
-17G	88056 5	0.190E-11	0.253E-11	0.73E-12
-18G	89299 3	0.660E-12	0.880E-12	0.25E-12
-19G	89722 0	0.237E-12	0.316E-12	0.89E-13
-20G	89869 6	0.897E-13	0.120E-12	0.32E-13
-21G	89922 4	0.369E-13	0.492E-13	0.12E-13

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。

**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。並列 algorithm は角運動量量子数  $L$  が低いとき ( $L \leq 2$ ) は ACEb3k3 法[文献 2]高いとき ( $L \geq 3$ ) は ACEb2k3 法[文献 3]を用いた。

今後はその他の二電子積分の並列計算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] K. Ishida, J. Chem. Phys. **109**, 881-890 (1998)

[文献 3] K. Ishida, Recent Res. Devel. Quantum Chem. **2**, 147-223 (2001)