

変分崩壊のない4成分相対論的基底関数

(九大院理・名市大) ○渡辺祥弘・舘脇洋

【序】理論計算によって重い原子を含む分子を解析するには、相対論的量子化学が必要となる。近年の理論や計算機の発展により4成分相対論的分子計算プログラムが整備されはじめてきた。またこれらのプログラムを用いて高精度の分子計算を行うための基底関数の開発がなされている。

しかしながら、この基底関数の開発には、『変分崩壊』が大きな障害となっている。この障害は重い原子になるにつれて顕著になる。Talmanの、相対論的全エネルギー変分の最小点は、大成分にとっては最小点、小成分にとっては最大点であるという指摘からも、原子の全エネルギーを最小に最適化する従来の基底関数の生成方法では、変分崩壊が生じてしまう。

そこで、本研究では「変分崩壊のない」基底関数の生成方法の開発を目的とし、いくつかの重い原子について様々な even-tempered 基底関数を適用して変分崩壊発生との関連について調べた。これまでに得られた情報と基底関数について報告する。¹

【計算方法】今回の計算には、Dirac-Fock-Roothaan 法による原子計算プログラム²を用いた。原子核モデルには一様荷電球模型を採用し、原子半径 R は Visscher らと同じく

$$R = \left(2.03952714 A^{1/3} + 1.39058668 \right) \times 10^{-5} \text{ bohr}$$

(A : 質量数)とした。また、計算結果の比較のため、Visscher らの数値 Dirac-Fock (NDF) 解を厳密な解とした。基底関数には、even-tempered ガウス型基底関数を用いた。

$$\zeta_i = \alpha \beta^{i-1} \quad (i = 1, \dots, m)$$

$$\zeta_1 = \alpha = \zeta_{\max}, \quad \zeta_m = \alpha \beta^{m-1} = \zeta_{\min}$$

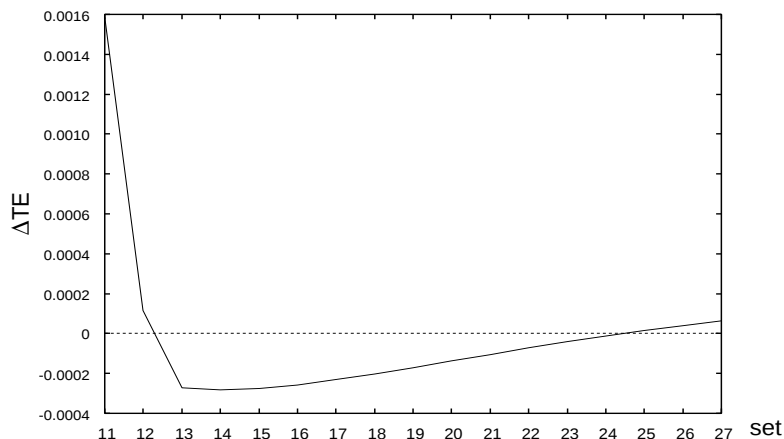
— 基底関数の決め方 —

1. 各対称性ごとに軌道指数の最大値 $\zeta_{\max}$ と最小値 $\zeta_{\min}$ を決め、これらを固定し、展開項数 m を徐々に大きくしていく。
2. 1. で決めた $\zeta_{\max}$ と $\zeta_{\min}$ にそれぞれ別々の因子を掛け合わせて、軌道指数の範囲を変えて、同様に展開項数 m を徐々に大きくしていく。

【結果と考察】Hg 原子について計算を行った。軌道指数の最大値 $\zeta_{\max}$ は、各対称性において一番内殻の軌道のみを考慮した水素原子モデルの最適化計算より決定した。また、最小値 $\zeta_{\min}$ は、既存の相対論的基底関数³と非相対論的基底関数から最も小さな軌道指数を選択し、安全を期して、0.7の因子を掛け合わせた。以上の方法より決定した軌道指数の値は以下の通りである。

	max. exp. $\zeta_{\max}$	min. exp. $\zeta_{\min}$
s_+	4.94E+07	2.94E-02
p_-	4.99E+07	2.45E-01
p_+	4.02E+06	2.45E-01
d_-	1.64E+05	1.14E-01
d_+	3.30E+04	1.00E-01
f_-	1.96E+03	6.52E-01
f_+	1.55E+03	6.31E-01

各 s_+ , p_- , p_+ , d_- , d_+ , f_- , f_+ 軌道について、それぞれ、7~62, 6~62, 6~62, 4~36, 4~36, 3~36, 3~36 項の間で、展開項数を徐々に増やしていった。この時、得られた全エネルギーと NDF 解との差 ΔTE の変化を次の図に示す。(以下、全ての数値には原子単位を用いている。)



項数を増やしていく途中に，NDF 解より下回っている部分を確認できる。次に， $\zeta_{\max}$ と $\zeta_{\min}$ にそれぞれ因子 A と B を掛け合わせて軌道指数の範囲を変更した。それぞれの因子から ($A : B$) と表現する。展開項数が徐々に増えていくに従って， ΔTE は次の様に变化した。

set	$\Delta TE(2:1/2)$	$\Delta TE(5:1/5)$	$\Delta TE(5:1)$	$\Delta TE(10:1)$
8	1.2673076	5.0249902	1.4524751	2.6111980
9	0.2593685	1.3039220	0.3147354	0.5946111
10	0.0456886	0.2722432	0.0589784	0.1025078
11	0.0079311	0.0543463	0.0095323	0.0225893
12	0.0022886	0.0106235	0.0026789	0.0054898
13	0.0008131	0.0026710	0.0006042	0.0008668
14	0.0003413	0.0008781	0.0001522	0.0003606
15	0.0002611	0.0001930	0.0000916	0.0000826
16	0.0002121	0.0000653	0.0000435	0.0000413
17	0.0001723	0.0000457	0.0000314	0.0000283
18	0.0001444	0.0000263	0.0000233	0.0000164
19	0.0001207	0.0000163	0.0000169	0.0000132
20	0.0000996	0.0000119	0.0000126	0.0000099
21	0.0000812	0.0000082	0.0000095	0.0000080
22	0.0000652	0.0000052	0.0000071	0.0000066
23	0.0000514	0.0000029	0.0000053	0.0000057
24	0.0000396	0.0000013	0.0000045	0.0000057
25	0.0000296	0.0000000	0.0000034	0.0000050
26	0.0000213	-0.0000007	0.0000030	0.0000050
27	0.0000145	-0.0000012	0.0000029	0.0000051

以上の結果より，変分崩壊は，大きな軌道指数を的確に与える事で回避される事が期待できる。今回の計算で得られた，因子 (5:1/5) の 27 番目の組は，universal set となりえる。希ガス原子と Es 原子について，Malli の universal set による計算との比較を以下に示す。

	(5:1/5)	$\Delta TE(27)$	Malli	$\Delta TE(\text{Malli})$	NDF
Ne	-128.691931	-6.00E-11	-128.691931	3.28E-08	-128.691931
Ar	-528.683762	-1.24E-09	-528.683762	4.91E-07	-528.683762
Kr	-2788.860563	-1.21E-08	-2788.860556	6.55E-06	-2788.860563
Xe	-7446.894038	2.66E-07	-7446.893979	6.00E-05	-7446.894039
Hg	-19648.849251	-1.18E-06	-19648.848931	3.19E-04	-19648.849250
Rn	-23602.005522	-2.73E-06	-23602.005191	3.29E-04	-23602.005520
No	-36740.691809	-2.89E-07	-36740.691000	8.09E-04	-36740.691809
Es	-33952.691620	1.71E-06	-33952.690925	6.97E-04	-33952.691622

¹ H. Tatewaki and Y. Watanabe: J. Comput. Chem. *in press*

² O. Matsuoka and Y. Watanabe: Comput. Phys. Commun. **139**, 218 (2001)

³ T. Koga, H. Tatewaki, O. Matsuoka : J. Chem. Phys. **117**, 7813 (2002)