

Gauss-FE 混合基底法における基底関数の検討

(豊田中研) ○山川俊輔、兵頭志明

【緒言】不均一場での電子状態計算を目的として、Gauss-FE(Finite Element) 混合基底法による電子状態計算を検討している¹⁾。本手法は Gauss 関数を用いた LCAO 法と比較して、原子数が増えても基底数の増大が少ない、基底の自由度が高いなどの特徴を有しており、不均一静電場が存在する状況下での分子やクラスターの計算に適していると考えている。Gauss 関数は原子核近傍での波動関数の表現能力を補うために組み込んでいるが、FE 基底との適切な組合せについては明らかではなく、基底の選択と計算精度との関連を把握しておく必要がある。そこで、本報告では CO 等の低分子を対象として、各基底の組合せと計算精度との関係について検討を行った。

【方法】FE 基底としては Lagrange 補間多項式²⁾を用いた。1 次元の Lagrange 補間多項式は式(1)、(2)のように表現される。

$$\hat{\psi}(x) = N_1(x)\psi_1 + N_2(x)\psi_2 + \cdots + N_n(x)\psi_n \quad (1)$$

$$N_i(x) = \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^n \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \quad (2)$$

1, ..., n: 各要素内の節点番号

x_i , ψ_i , N_i : それぞれ各節点の座標、関数値、基底関数

n=2 は線形補間で、図 1-a のような節点配置となる(以下、FE-L1 と称する)。n=3 では各軸 3 つの基底関数が存在するため 1 要素内に 27 個の節点が必要であるが、ここでは高次項を除外した要素モデルを用いて、1 要素内の節点数は 20 とした(以下、FE-L2 と称する)。節点配置は図 1-b のようになる。この FE 基底に Gauss 関数を組合せて混合基底とした。2 原子分子の計算に用いた要素分割の様子を図 2 に示す。a1 の値は原子核間位置に応じて変更した。a1 の 2 倍が核間距離となる。a2 の値は 1.0 bohr で固定した。x, y, z

各軸の要素分割数は 16 として、中心から最外縁の節点までの各軸上の距離は 20 bohr で固定した。電子間クーロンポテンシャルは Gauss-FE 混合基底(FE 基底: Lagrange 2 次補間多項式)を用いてポアソン方程式を解くことによって評価した。ポテンシャルの境界値は各要素内の電荷分布を 4 重極子モーメントまでの多項式に展開して計算した。電子間の交換相関ポテンシャルには B-LYP を用いた。固有値、固有ベクトルは CG 法³⁾を用いて計算した。

【結果】まず核間距離を実験値(2.1316 bohr)で固定して FE 基底と Gauss 基底の組合せと計算精度との関係を検討した。比較項目を総電子エネルギー E_e と双極子モーメント μ として表 1 に示す。図 2 に示した要素分割は非常に粗く、原子核間に節点を一つしか含まないものであり、このような要素分割では、特に線形補間では要素内の波動関数の変化を記述できない。確かに、FE-L1 では、

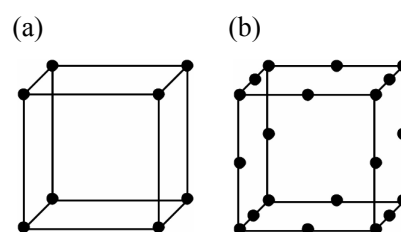


図 1 直方体要素の節点配置

(a) 8 節点モデル(Lagrange 1 次補間)
(b) 20 節点モデル(Lagrange 2 次補間)

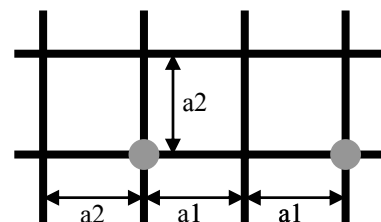


図 2 要素分割図

(図中●印は原子核位置を示す)

組合せる Gauss 基底の表現能力が低下すると近似の度合いは急激に低下する。他方 FE-L2 では、FE-L1 に比べて近似レベルの低下は小さい。FE-L1 より表現能力の高い FE-L2 が Gauss 基底の不足部分を補っていることを示している。本検討の範囲内においては、6-311G (2)+ FE-L2 が 6-311+G(d)と同等の計算精度を有していた。自由度の高い FE 基底によって全体の調整がなされていた。次に表 1 において、最も高い計算精度を示した 6-311G (2)+ FE-L2 基底を用いて、平衡核間距離 R_{CO} 、結合エネルギー ΔE 、振動数 ν_{CO} を評価した。表 2 より B-LYP/6-311+G(d)と同等の近似レベルを有していた。

なお、表 1 の結果は C と O それぞれに属する Gauss 基底間の重なりがないと計算精度は維持されないことを示しているが、原子核近傍の要素分割を検討することにより、実際には異核間の Gauss 基底が重なりを持たない条件でも波動関数を表現することができる。図 3 は、ビニ

	6-311G(2) + FE-L2	B-LYP/ 6-311+G(d)	実験値 ⁴⁾
$R_{CO} / \text{\AA}$	1.127	1.139	1.128
$\Delta E / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	291.0	259.6	256.2
$\nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$	2193	2100	2143

ル関数を用いれば、核近傍のみに Gauss 関数を重ねることにより計算精度を維持できることを確認した。

【文献】

- (1) S. Yamakawa and S. Hyodo, R&D Rev. Toyota CRDL, 38 (2003) 26.
- (2) 鷺津久一郎 他共編, 有限要素法ハンドブック I, (培風館, 1981) 138-140.
- (3) C. K. Gan, P. D. Haynes, and M. C. Payne, Comput. Phys. Commun., 134 (2001) 33.
- (4) B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5612.

表 1 計算精度の比較

	基底関数	$E_e / \text{hartree}$	μ / Debye
FE-L1	6-31G (1)	-132.1358	0.754
	6-31G (2)	-134.5675	0.593
	6-311G (1)	-132.5910	0.993
	6-311G (2)	-134.9489	0.514
FE-L2	6-31G (1)	-135.2045	0.451
	6-31G (2)	-135.8467	0.150
	6-311G (1)	-135.5070	0.331
	6-311G (2)	-135.8948	0.161
	6-31G のみ	-135.7638	0.104
	6-311G のみ	-135.8055	0.105
	6-311+G(d) のみ	-135.8545	0.176

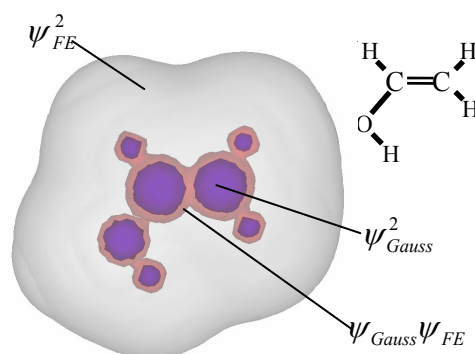
Gauss 基底名の後の番号は以下の基底に対応

- (1): 原子核から 1.0 bohr 以内で減衰する Gauss 関数を使用
- (2): 原子核から 2.0 bohr 以内で減衰する Gauss 関数を使用

表 2 CO の計算結果

ルアルコールを計算した例であり、Gauss 基底の寄与部は各原子周囲に限られていることを確認できる。

【まとめ】本検討で用いたような粗い要素分割であっても要素内の補関数に高次



$$\psi_{total}^2 = (\psi_{Gauss} + \psi_{FE})^2$$

図 3 ビニルアルコールの電子密度分布 (10⁻⁵ の等値面)