

第 3 遷移金属 (Hf-Hg) に対する相対論を 考慮した電子相関用基底関数

(北大院理) ○野呂武司、(青森大) 長内有、(室工大工) 古賀俊勝、
(九大院総理工) 三好永作、(苫駒大) 関谷雅弘

【はじめに】原子番号 72 番の Hf から 80 番の Hg までの第 3 遷移金属を含む分子計算では、相対論の効果とともに電子相関効果が重要であるが、電子相関用の基底関数はほとんど用意されていない。そこで、本研究ではこれらの原子に対してコンパクトでありながら高い記述性を有する電子相関用基底関数を開発した。

【方法】これまで、われわれは原子の高精度の自然軌道 (NO) を再現するように縮約 GTF (CGTF) の係数と軌道指数を決め、高精度の電子相関用基底関数を開発してきた。本研究でも従来の方法を踏襲し、軌道指数と係数を各軌道量子数 (l) ごとに以下に定義される汎関数 Δ を最小にするように決定した。

$$\Delta = \sum_{k=1}^{N_f} n_k \int d\vec{r} |\lambda_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r})|^2 w(\vec{r}), \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_k(\vec{r})$ は正確な NOs、 n_k は占有数、 N_f はその個数、 $w(\vec{r})$ は重み関数 ($1/r^2$) である。また、

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M C_i \chi_i(\vec{r}), \quad (2)$$

であり、 $\{\chi_i\}$ は CGTF 基底関数、 M はその大きさである。 χ_i として、従来は占有軌道すべてを考慮していた。これは、基底関数が全電子計算で利用されることを前提としていたためである。しかし、今回はモデルポテンシャル計算での利用も想定したため、 $6s$ 、 $5p$ 、 $5d$ 、 $4f$ の存在だけを考慮した。この結果、得られる基底関数には、今回考慮しなかった内殻軌道との直交性を記述する節 (ノード) が基底関数に含まれることになる。

NO は藤永等の well-tempered set[1] 拡張した ($28s24p20d17f17g$) を用い、各原子の $5d^n6s^2$ の電子配置での最低状態について原子価電子に関する 1-2 電子励起 CI 計算より求めた。原子積分の計算では、中嶋-平尾 [2] による 3 次の Douglas-Kroll 変換を 1 電子積分について用い相対論の効果を検討した。基底関数の大きさとしては、 $[1p1d1f]$ と $[1s2p2d2f1g]$ を、縮約の項数としては、 s に対して (5)、 p に対して (4)、(3/2)、 d に対して (4)、(3/2)、 f に対して (5)、(4/2)、 g に対して (2) を用いた。全般的に内殻軌道との直交性を保障するために、節のない基底関数に比べて項数が大きくなっている。

【基底関数】表-1 に、開発した基底関数の例として、Os の $1p1d1f$ を掲げる。得られた基底関数には、予想通り節の存在が確認できる。モデルポテンシャル MCP あるいは AIMP では、モデルハミルトニアンの中に内殻軌道の成分をエネルギー的に上方にシフトする演算子があるため、加える基底関数の内殻軌道との直交性を保障する必要がある。したがって、場合によっては直交性を得るためだけに、本来必要のない内殻の軌道を計算の中にあらわに考慮する必要が生じる。今回の基底関数はこの直交性がすでに保障さ

表 1: Os の電子相関用縮約ガウス型基底関数

Basis set	l	軌道指数と縮約係数				
[1p1d1f]	p	6.552605	1.182475	.196805	.079337	
		-.014193	.176423	-.743108	-.359303	
	d	1.475944	.355290	.175543	.076521	
		-.114115	.383672	.544315	.205111	
f		91.724911	24.916424	7.925204	.841514	.285924
		-.016984	-.093715	-.166347	.558651	.563594

れているので、このようなことに気を使う必要は全くない。もちろん、他の ECP および全電子計算でも、問題なく使用できる。

【テスト計算】各原子について、開発した基底関数を用いてテスト計算を行った。占有軌道は $(28s24p20d17f17g)$ で求めた HF 軌道を用い、相関軌道として今回開発した [1p1d1f]、[1s2p2d2f1g] を用い原子価電子に関する 1-2 電子励起 CI 計算を行った。比較のために同じ大きさの NO を用い同様の計算も行った。表 2 に、Os の結果を掲げた。

表 2: Os ($5d^66s^2(^5D)$) のテスト計算の結果

$E_{HF}(\text{a.u.})$	-17251.069454	
$E_{CI}(\text{a.u.})$	-17251.256114	
$E_{corr}(\text{a.u.})$	-0.186659	
	NO	cGTF (%)
[1s2p2d2f1g]	-0.178718	-0.177302 (99.20 %)
[1p1d1f]	-0.137974	-0.137411 (99.59 %)

今回開発した [1p1d1f] および [1s2p2d2f1g] とも、正確な NO と比較して、99% を超える電子相関エネルギーを与え高い能力を示している。他の原子についても同様の結果を得ている。今回開発した基底関数は、 h は含まれないが、[1s2p2d2f1g] と $(28s24p20d17f17g)$ との差がすでに 0.007941 a.u. と非常に小さいため、 h を含む大きなセットの開発は行わなかった。発表では、モデルポテンシャル計算でのテスト計算および分子系への応用についても述べる予定である。

参考文献

- [1] (a) S. Huzinaga and B. Miguel, Chem. Phys. Lett. **175**, 289 (1990); (b) S. Huzinaga and M. Klobukowski, Chem. Phys. Lett. **212**, 260 (1993).
- [2] T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. **113**, 7786 (2002).