

3P108 相関用分極函数を付随したモデル内殻ポテンシャル(MCP)の 基底函数の提案

(青森大¹, 北大院理², 九大院総理工³, 富士総研⁴, アルバート大⁵) ○長内有¹,
野呂武司², 森寛敏³, 平山亮³, 本田宏明⁴, M. Klobukowski⁵, 三好永作³

【はじめに】われわれは Rn までの原子に対してモデル内殻ポテンシャル (MCP) を開発してきた。MCP 法は他の有効内殻ポテンシャル (ECP) 法とは異なり節構造を持つ原子価軌道を作成でき、従って価電子の相関を適正に記述することが可能である。しかし、これまで電子相関をも記述するための MCP 計算用の基底函数を系統的には作成していない。一方、われわれは野呂を中心に経済性と有効性をおろそかにならず汎用性に富む電子相関用分極函数を作成してきた。今回、s-および p-ブロックの各原子に対して MCP 原子価軌道の分割方法と電子相関用分極函数の組み合わせを提案し、いくつかの原子と分子に対して応用した。その結果を報告する。

【基底函数】本研究で採用した MCP 原子価軌道の分割法と電子相関用分極函数の組み合わせを表 1 に示す。各組に付けられた名称 (dzp, tzp, qzp) は原子価軌道が何項に分割されているかを表すものではなく、基底函数としての質を反映したものである。ここで提案した 3 種の組み合わせを用いた MCP 計算によりハロゲン原子のイオン化ポテンシャル (IP) と電子親和力 (EA) および分子の分光定数を求め、全電子計算の結果と比較することにより、今回提案した基底函数の妥当性を検証する。

表 1 今回提案する MCP 計算用基底函数

原子/基底函数	MCP原子価軌道の分割	分極函数
Li-Be (2s)		
sMCP-dzp	(31)	+ 1p
sMCP-tzp	(211)	+ 2p1d
sMCP-qzp	(211)	+ 3p2d1f
Na-Mg (3s/2p)		
psMCP-dzp	(31/4)	+ 1p
psMCP-tzp	(211/4)	+ 2p1d
psMCP-qzp	(211/4)	+ 3p2d1f
K-Ca (4s/3p), Rb-Sr (5s/4p), Cs-Ba (6s/5p)		
psMCP-dzp	(411/4), (511/5), (611/6)	+ 1p
psMCP-tzp	(411/4), (511/5), (611/6)	+ 2p1d
psMCP-qzp	(411/4), (511/5), (611/6)	+ 3p2d1f
B-Ne (2s/2p), Al-Ar (3s/3p)		
spMCP-dzp	(31/31)	+ 1d
spMCP-tzp	(211/211)	+ 2d1f
spMCP-qzp	(211/211)	+ 3d2f1g
Ga-Kr (4s/4p), In-Xe (5s/5p), Tl-Rn (6s/6p)		
dspMCP-dzp	(412/312/5), (512/412/6), (612/512/7)	+ 1d
dspMCP-tzp	(4111/3111/5), (5111/4111/6), (6111/5111/7)	+ 2d1f
dspMCP-qzp	(4111/3111/5), (5111/4111/6), (6111/5111/7)	+ 3d2f1g

【応用計算】F 原子についての結果を表2に示す。MCP 原子価軌道は中性原子に対して最適化したものであるため陰イオンの計算には広がった基底関数が不足と考えられる。s および p 関数にそれぞれ1項あるいは2項の広がったガウス型関数 (GTF) を加えた計算を+あるいは++として示している。加えた GTF の軌道指数は原子価軌道に用いられた基底関数の最も広がったものの 1/2 および 1/4 である。比較のために藤永らの well-tempered 基底関数を用いた全電子計算を行い、その結果を WTBS として結果を記してある。MCP 計算によって得られる IP はいずれも全電子計算の結果と妥当な一致を示し、特に qzp クラスの基底関数は極めて高精度な IP を与える。F の計算には広がった GTF の追加が本質的である。qzp++ が与える EA は全電子計算の結果と極めてよく一致する。

表2. F 原子のイオン化ポテンシャルと電子親和力 (eV). (全エネルギー(a.u.)も記した)

基底関数	方法	F	F ⁺	I.P.	F ⁻	E.A.
dzp	HF	-23.975349	-23.387237	16.003	-23.995435	0.547
	SDCI	-24.112904	-23.489079	16.975	-24.172054	1.610
dzp ⁺	HF	-23.975464	-23.392525	15.863	-24.021127	1.243
	MRSDCI	-24.125347	-23.501533	16.975	-24.228377	2.804
dzp ⁺⁺	HF	-23.976877	-23.394182	15.856	-24.027315	1.243
	MRSDCI	-24.129647	-23.505538	16.983	-24.240810	3.025
tzp	HF	-23.975349	-23.393773	15.825	-24.000716	0.690
	MRSDCI	-24.194116	-23.559828	17.260	-24.273147	2.151
tzp ⁺	HF	-23.975507	-23.396070	15.767	-24.021552	1.253
	MRSDCI	-24.196442	-23.563277	17.229	-24.305830	2.977
tzp ⁺⁺	HF	-23.976916	-23.396935	15.782	-24.027760	1.384
	MRSDCI	-24.198708	-23.564852	17.248	-24.315773	3.186
qzp	HF	-23.975349	-23.393773	15.825	-24.000716	0.690
	MRSDCI	-24.208034	-23.569337	17.380	-24.292350	2.294
qzp ⁺	HF	-23.975507	-23.396070	15.767	-24.021552	1.253
	MRSDCI	-24.210354	-23.572711	17.351	-24.324391	3.103
qzp ⁺⁺	HF	-23.976916	-23.396935	15.782	-24.027760	1.384
	MRSDCI	-24.212622	-23.574286	17.370	-24.333995	3.303
WTBS	HF	-99.409344	-98.831715	15.718	-99.458971	1.350
	MRSDCI	-99.661121	-99.023135	17.360	-99.783584	3.332

表3に今回の基底関数を使用して、(8,6)CAS 空間を参照とした MRMP 計算による S₂ 分子の分光スペクトル定数を cc-pVXZ によるものと比較している。どの計算結果も対応する cc-pVXZ の結果と同程度の実験値との一致を示している。他の計算例は当日発表する。

表3. S₂ 分子の MRMP 計算による分光スペクトル定数

基底関数	展開項数	R _e (Å)	ω _e (cm ⁻¹)	D _e (eV)
spMCP-dzp	(31/31) + 1d (3)	1.935	701.1	3.571
spMCP-tzp	(211/211) + 2d1f (31/2)	1.909	721.7	4.066
spMCP-qzp	(211/211) + 3d2f1g (311/11/2)	1.902	720.8	4.268
cc-pVDZ	(11.11.11.1/771) + 1d (1)	1.944	695.7	3.536
cc-pVTZ	(13.13.13.11/7711) + 2d1f (1/1)	1.870	702.9	3.965
cc-pVQZ	(13.13.13.111/88111) + 3d2f1g (1/1/1)	1.857	710.7	4.147
Exptl.		1.889	725.7	4.414