

3P109 変分崩壊のない4成分相対論的基底関数II  
(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、厳密な相対論効果を取り扱う4成分相対論分子計算プログラムを用いて、高精度な分子計算を行うための基底関数が開発されている。しかしながら、この開発には「変分崩壊」が大きな障害となっている。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、変分崩壊または *prolapse*<sup>1</sup> が生じてしまう。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、いくつか原子番号の大き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について調べてきた。昨年の発表では、主に Hg 原子について調べて得られた、変分崩壊のない正確な基底関数を報告した。<sup>2</sup> その後の研究で、H原子から Bi原子までについて 1 microhartree 以下の精度を成す、展開項数 (62,62,62,36,36,36,36) の基底関数を完成させた。今回はこの事について報告する。<sup>3</sup>

【計算方法】前回と同様、計算には Dirac-Fock-Roothaan 法による原子計算プログラム<sup>4</sup> 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、Visscher らの数値 Dirac-Fock (NDF) 解を厳密な DF 解とし、計算結果の比較に用いた。基底関数には、strict kinetic balance の even-tempered ガウス型基底関数を用いた。

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

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

【結果と考察】前回報告した基底関数の軌道指数の最大値  $\zeta_{\max}$  と最小値  $\zeta_{\min}$  を出発点 (TW) とした。今回は、H原子から Lr原子までについて、様々な展開項数の組み合わせの計算を行い、改良された  $\zeta_{\max}$  と  $\zeta_{\min}$  を以下の表の様に求めた (TW-Mod)。

	Sym.	TW	TW-Mod
$\zeta_{\max}$	$s_+$	2.470E+08	2.470E+08
	$p_-$	2.495E+08	2.495E+08
	$p_+$	2.010E+07	2.010E+07
	$d_-$	8.200E+05	8.200E+05
	$d_+$	1.650E+05	1.650E+05
	$f_-$	9.800E+03	9.800E+03
	$f_+$	7.750E+03	7.750E+03
$\zeta_{\min}$	$s_+$	0.00588	0.00588
	$p_-$	0.04900	0.00386
	$p_+$	0.04900	0.00354
	$d_-$	0.02280	0.00452
	$d_+$	0.02000	0.00400
	$f_-$	0.13040	0.01614
	$f_+$	0.12620	0.01490

各  $s_+$ ,  $p_-$ ,  $p_+$ ,  $d_-$ ,  $d_+$ ,  $f_-$ ,  $f_+$  軌道について、それぞれ、62, 62, 62, 36, 36, 36, 36 項で展開した基底関数を用いて、H原子から Lr原子までについて計算した全エネルギーと NDF 結果との比較を次の表に示す。単位は、原子単位を用いている。また、NDF との全エネルギー差  $\Delta TE$  では、microhartree で表記している。

今回の結果より、変分崩壊回避には、大きな軌道指数のみならず、小さい軌道指数も的確に与える必要がある事が分かった。改良された基底関数は、H原子から Lr原子まで、展開項数を増やすとともに 1 microhartree 以内の誤差で滑らかに NDF 全エネルギー値に収斂する、高精度基底関数である。

Z	Atom	M	Cofiguration	TE(NDF)	$\Delta$ TE(TW)	$\Delta$ TE(TW-Mod)
1	H	1	1s(1)	0.500007	0	0
	⋮				0	0
13	Al	27	[Nd]3s(2)3p(1)	242.330749	26	0
14	Si	28	[Nd]3s(2)3p(2)	289.461338	3	0
	⋮				0	0
31	Ga	69	[Ar]4s(2)3d(10)4p(1)	1942.563743	26	0
32	Ge	74	[Ar]4s(2)3d(10)4p(2)	2097.470335	5	0
33	As	75	[Ar]4s(2)3d(10)4p(3)	2259.441880	1	0
	⋮				0	0
49	In	115	[Kr]5s(2)4d(10)5p(1)	5880.430953	50	0
50	Sn	120	[Kr]5s(2)4d(10)5p(2)	6176.127341	14	0
51	Sb	121	[Kr]5s(2)4d(10)5p(3)	6480.517758	3	0
52	Te	130	[Kr]5s(2)4d(10)5p(4)	6793.697920	1	0
53	I	127	[Kr]5s(2)4d(10)5p(5)	7115.792984	0	0
54	Xe	132	[Kr]5s(2)4d(10)5p(6)	7446.894039	0	1
	⋮				0	1
58	Ce	140	[Xe]6s(2)4f(1)5d(1)	8861.068980	1	1
59	Pr	141	[Xe]6s(2)4f(3)	9238.145650	9	1
61	Pm	145	[Xe]6s(2)4f(5)	10022.091553	4	1
62	Sm	152	[Xe]6s(2)4f(6)	10429.158665	3	1
63	Eu	153	[Xe]6s(2)4f(7)	10846.499996	3	1
64	Gd	158	[Xe]6s(2)4f(7)5d(1)	11274.224327	1	1
65	Tb	159	[Xe]6s(2)4f(9)	11712.538610	2	1
69	Tm	169	[Xe]6s(2)4f(13)	13574.305652	1	1
70	Yb	174	[Xe]6s(2)4f(14)	14067.664150	1	1
71	Lu	175	[Xe]6s(2)4f(14)5d(1)	14572.518390	0	1
72	Hf	180	[Xe]6s(2)4f(14)5d(2)	15088.769572	0	1
73	Ta	181	[Xe]6s(2)4f(14)5d(3)	15616.611499	0	1
74	W	184	[Xe]6s(2)4f(14)5d(4)	16156.163469	0	1
75	Re	187	[Xe]6s(2)4f(14)5d(5)	16707.595185	0	1
76	Os	192	[Xe]6s(2)4f(14)5d(6)	17271.053957	0	1
77	Ir	193	[Xe]6s(2)4f(14)5d(7)	17846.756574	0	1
78	Pt	195	[Xe]6s(1)4f(14)5d(9)	18434.880899	-1	1
79	Au	197	[Xe]6s(1)4f(14)5d(10)	19035.553917	-1	1
80	Hg	202	[Xe]6s(2)4f(14)5d(10)	19648.849250	-1	0
81	Tl	205	[Hg]6p(1)	20274.797517	68	0
82	Pb	208	[Hg]6p(2)	20913.654191	22	0
83	Bi	209	[Hg]6p(3)	21565.638345	5	0
84	Po	209	[Hg]6p(4)	22230.937088	0	0
85	At	210	[Hg]6p(5)	22909.721965	-1	0
86	Rn	222	[Hg]6p(6)	23602.005519	-2	-1
87	Fr	223	[Rn]7s(1)	24308.082306	-2	0
88	Ra	226	[Rn]7s(2)	25028.062420	-3	0
89	Ac	227	[Rn]7s(2)6d(1)	25762.227065	-3	0
90	Th	232	[Rn]7s(2)6d(2)	26510.747692	-3	0
91	Pa	231	[Rn]7s(2)5f(2)6d(1)	27274.200024	31	0
92	U	238	[Rn]7s(2)5f(3)6d(1)	28052.636752	16	0
93	Np	237	[Rn]7s(2)5f(4)6d(1)	28846.778670	7	-1
94	Pu	244	[Rn]7s(2)5f(6)	29656.359235	56	-1
95	Am	243	[Rn]7s(2)5f(7)	30482.335119	31	-1
96	Cm	247	[Rn]7s(2)5f(7)6d(1)	31324.429515	-1	-1
98	Cf	251	[Rn]7s(2)5f(10)	33059.309359	6	0
99	Es	252	[Rn]7s(2)5f(11)	33952.691622	3	0
100	Fm	257	[Rn]7s(2)5f(12)	34863.576952	2	2
101	Md	258	[Rn]7s(2)5f(13)	35792.855376	1	3
102	No	259	[Rn]7s(2)5f(14)	36740.691809	1	4

<sup>1</sup> K. Faegri Jr.: Theor. Chem. Acc. **105**, 252 (2001).

<sup>2</sup> H. Tatewaki and Y. Watanabe: J. Comput. Chem. **24**, 1823 (2003).

<sup>3</sup> H. Tatewaki and Y. Watanabe: J. Chem. Phys., *in press*.

<sup>4</sup> O. Matsuoka and Y. Watanabe: Comput. Phys. Commun. **139**, 218 (2001).