

## prolapse-free 4 成分 Gaussian-type 基底関数 の開発 : Hg~Lr

(中京大・教養, 名市大・自然\*, 九大・院理†) ○山本茂義, 舘脇洋\*, 渡辺祥弘†

### 【序】

4 成分相対論的計算のための Gauss 型基底関数が複数の研究グループ[1,2]により開発されている。exponent は通常, 原子の Dirac-Fock-Roothaan (DFR)計算によって決められる。大きな基底関数の場合に, 全エネルギーがしばしば数値解 (NDF) [3]の値よりも下がる (~20 mH) 場合がある。この現象は変分崩壊の一種であり, Faegri[1]により「prolapse」(プロラプス, 微小な変分崩壊)と名付けられている。prolapse は原子核近傍・内部でスピノルの記述が不正確なために生じる。prolapse の発生は基底関数展開法にとって危機であり, prolapse のない基底関数の開発が求められている。

### 【計算方法】

Tatewaki and Watanabe[4,5]は, 以下の 2 条件が満足されるように,  ${}^1\text{H}$ から ${}_{83}\text{Bi}$ に対しprolapse-free universal Gaussian-type基底関数 (TWセット) を開発した。

$$\delta\text{TE}(n) = \text{TE}(n-1) - \text{TE}(n) > 0, \quad \lim_{n \rightarrow \text{large}} \delta\text{TE}(n) \rightarrow 0. \quad (1)$$

$$\Delta\text{TE}(n) = \text{TE}(n) - \text{TE}(\text{NDF}) > 0, \quad \lim_{n \rightarrow \text{large}} \Delta\text{TE}(n) \rightarrow 0. \quad (2)$$

TWセット[5]では, NDFとの全エネルギーの差 ( $\Delta\text{TE}$ ) を  $1 \mu\text{H}$ 以下に抑えることに成功している。exponentは  $(s_+, p_-, p_+, d_-, d_+, f_-, f_+)$  各対称性に対しeven-temperで決定されている。今回は  ${}_{80}\text{Hg}$  から  ${}_{103}\text{Lr}$  に対してprolapse-free基底関数を開発した。

TWセットに対し, even-temperで大きいexponentの関数を加えてゆく。 ${}_{102}\text{No}$ 原子で精査し, 他の原子で点検した。関数の付加は, TW Set-18 から始めて, Set-27 まで行った。Figure 1 はNo原子の場合で, Set-23 に対し関数を付加していったときの $\Delta\text{TE}$ をプロットしている。白ダイアは $s_+$ 対称性に対してのみ付加を行った場合 (add-s), 黒四角は全ての対称性において付加を行った場合 (add-sp $df$ ) を示している。関数は 2 個ずつ付加した。最初の負の $\Delta\text{TE}$ はprolapseを示している。しかし, 関数を付加してゆくと, 上から単調に $\Delta\text{TE}$ が正の値に収束することが分かる。

### 【結果】

得られたセットのうち, 以下の条件(i)を満たす基底関数を Set-Accurate として提示する。また, 条件(ii)を満たす基底関数を Set-Practical と名付ける。

(i)  $\delta\text{TE} \leq 1 \mu\text{H}$  and  $\Delta\text{TE} \leq 3 \mu\text{H}$  for Set-Accurate.

(ii)  $\delta\text{TE} \leq 2 \mu\text{H}$  and  $\Delta\text{TE} \leq 10 \mu\text{H}$  for Set-Practical.

Set-Accurateは  $(s_+, p_{\pm}, d_{\pm}, f_{\pm})$  に対し(64, 64, 46, 46)項展開で,  $\Delta\text{TE}$ は  $3 \mu\text{H}$ 以下 (Lrでは  $5 \mu\text{H}$ ) である。この基底関数はTW Set-23 に各 10 項付加して生成された。Set-Practicalは(56, 48, 36, 36)項展開。 $\Delta\text{TE}$ は  $10 \mu\text{H}$ 以下 (Lrでは  $14 \mu\text{H}$ ) である。両者とも非常に正確な基底関数であり, prolapse-free universal Gaussian-type基底関数として推奨する。

Figure 2 は Hg~Lr 元素に対し $\Delta\text{TE}$  をプロットしたものである。Lr以降,  $\Delta\text{TE}$  が増大していることが分かる。Lr以降の重元素に対しては新しい処方が必要と考えられる。

Figure 1. Behavior of  $\Delta TE$  ( $\mu H$ ) in the case of  $^{102}\text{No}$  starting from TW Set-23.

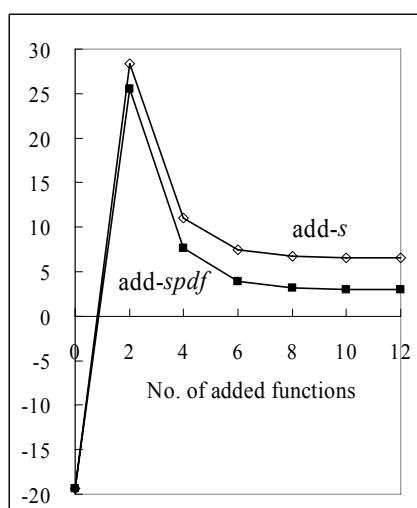
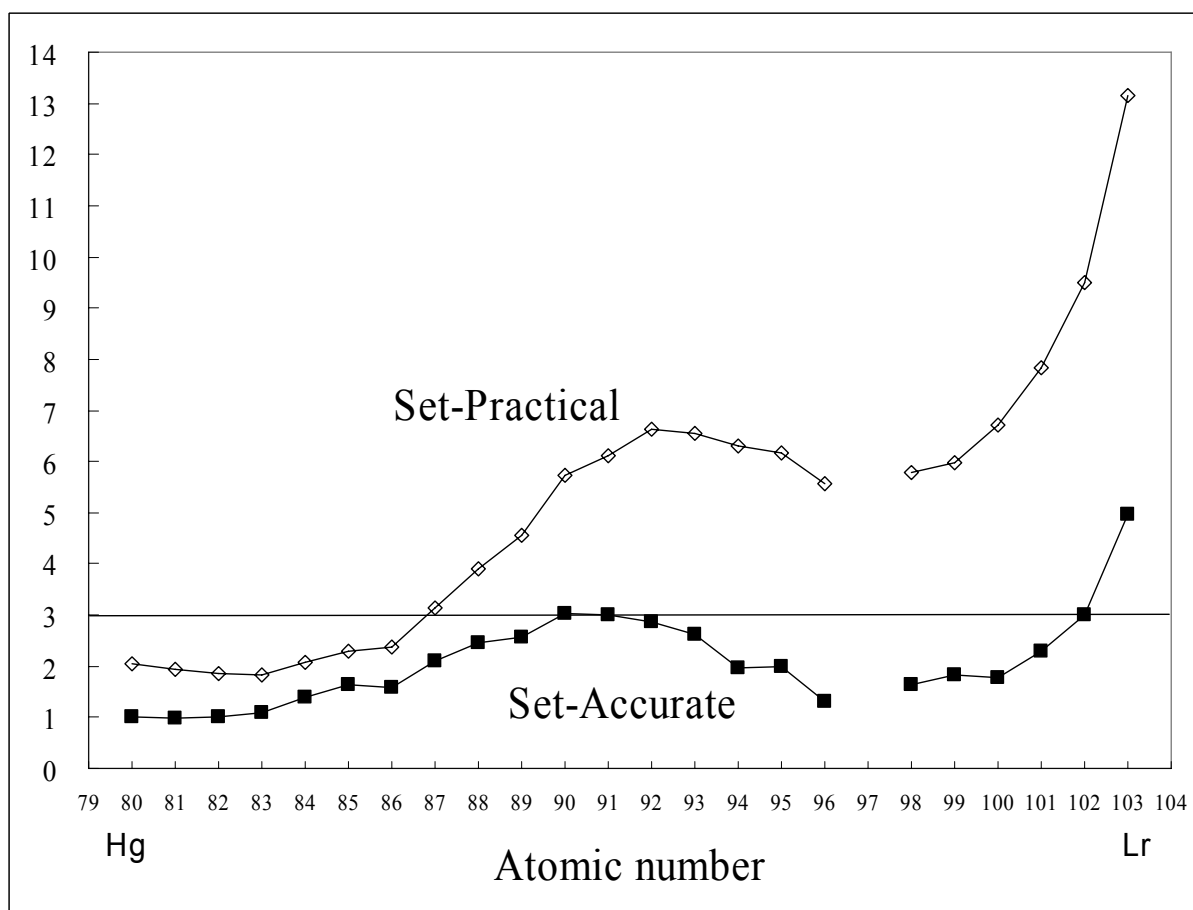


Figure 2.  $\Delta TE$  ( $\mu H$ ) for  $^{80}\text{Hg}$  through  $^{103}\text{Lr}$ .



【参考文献】

- [1] K. Faegri, Jr., *Theor. Chem. Acc.* **105**, 252 (2001).
- [2] T. Koga, H. Tatewaki, and O. Matsuoka, *J. Chem. Phys.* **119**, 1279 (2003).
- [3] L. Visscher and K. G. Dyall, *At. Data Nucl. Data Tables* **67**, 207 (1997).
- [4] H. Tatewaki and Y. Watanabe, *J. Comp. Chem.* **24**, 1823 (2003).
- [5] H. Tatewaki and Y. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **121**, 4528 (2004).