

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550001

研究課題名（和文）相対論を考慮したセグメント型基底関数の開発

研究課題名（英文）Construction of relativistic segmented-type basis sets

研究代表者

野呂 武司（NORO TAKESHI）

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：50125340

研究成果の概要（和文）：

H から Xe、ランタニド系列の元素に対して、セグメント型縮約ガウス基底関数を開発した。K より重い元素の基底関数では相対論を考慮した。これらの基底関数はコンパクトでありながら、電子相関を良く記述し、原子系で理想的な自然軌道の相関エネルギーの 90%以上を再現する。2 原子分子への適用では、平衡核間距離、振動数、解離エネルギー、励起エネルギーなどの分光定数における実験値との一致も良好である。これらの基底関数は、Sapporo-(DK)-nZP (n = D, T, Q) として web 上で公開されている。

研究成果の概要（英文）：

In this work, we have constructed segmented contracted Gaussian basis sets for atoms H through Xe. For heavier atoms after K, we considered the relativistic effects. In spite of their compactness, these basis sets cover 90% of the correlation energies of the accurate natural orbitals in atomic systems. In application to diatomic molecules, they gave good agreement with experimental values on the spectroscopic constants such as equilibrium distance, vibrational frequency, dissociation energy, and excitation energy. These basis sets are named Sapporo-(DK)-nZP (n = D, T, Q) and are available at the web site.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
22 年度	900,000	270,000	1,170,000
23 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：基底関数、セグメント型、相対論、web アプリケーション

### 1. 研究開始当初の背景

分子計算は、計算機の発達、計算ソフトウェアの進歩により、小さな原子、分子から生体分子までのさまざまな系に対してさかんに使われるようになり、今や分子計算は実験と並び強力な手段となった。そのなかで基底関数は、分子計算において元素ごとに用意される分子軌道を表現する関数系で、分子計算の計算コストと計算精度に直接影響を与えるものである。現在、広く使われている基底関数の多くは海外の研究者によって開発されたものである。

これらの基底関数の問題点は、①計算コストが大きい、②最近注目されているような重い元素をカバーしていない、③相対論を考慮した基底関数の種類が少ない、④計算精度を考える場合、電子相関が不可欠であるが、コンパクトな基底関数が少ない、⑤日本で作られた基底関数では、利用者にとって使いやすいような形での公開が行なわれていない。

### 2. 研究の目的

(1) 周期律表全体をカバーする元素に対して同じ方法で作成した基底関数を作成する。

(2) 基底関数としては、ガウス型関数の線形結合(縮約ガウス基底 CGTF)を使うが、計算時間が少なくともすむセグメント型縮約を採用する。このタイプの基底関数は最適化に手間がかかるため、開発されているものが少ない。代表的な基底関数としては、日本で開発された館脇と古賀によるものがある。他の縮約方法としてジェネラル型があり、多くの基底関数の占有軌道で使われている。この縮約では、各基底関数が同じ組の原始ガウス関数の線形結合で表されており、高い精度を出すことは比較的容易であるが、線形結合の項数が長くなり多くの計算時間の要すこと、分子計算において軌道の変形を表わすための柔軟性に欠ける傾向にあるといった欠点を有する。本研究では、最適化には手間がかかるが、よりコンパクトで高精度な基底関数を追求してセグメント型の開発を行なう。

(3) 電子相関を良く表す関数としては、密度行列を対角化して得られる自然軌道の利用が考えられる。ANOはこの考え方を直接的に利用した基底関数であるが、計算コストがかかるのが欠点である。そこで、本研究としては、自然軌道をそのまま使わないで、セグメント型の縮約軌道の最適化で自然軌道を

記述できるように最適化する。もちろん、この際に、ハートリー・フォック軌道の記述性を損なうことのないよう注意する。

(4) 重い元素に対しては相対論を考慮する。相対論を考慮した計算としては、4成分計算と2成分計算があるが、計算する機会が圧倒的に多い2成分計算のための基底関数を開発する。

(5) 開発した基底関数は、利用者が使いやすいように良く使われる分子計算ソフトウェアの入力形式の形でwebアプリケーションを通じて公開する。理想的には、使われることの多いソフトウェアに内蔵するのが理想の形であるので、計算ソフトウェアへの働きかけも行う。

### 3. 研究の方法

(1) 館脇・古賀の手法にしたがって、相対論を考慮したHartree-Fock基底をK-Rnまで開発する。CGTFの展開項数、near Hartree-Fock関数との差を良く吟味しながら、コンパクトで精度の高い関数を開発する。最適化はPowellの手法を用いる。

(2) 藤永等のwell-tempered基底関数を高い角運動量を持つ関数に拡張した信頼できる基底関数を用いて、K-Rnまでの元素について、内殻電子までの電子相関を考慮した配置間相互作用計算により、高精度な自然軌道を作る。この際、非相対論計算と相対論を考慮した計算を行なう。

(3) 内殻および原子価電子の電子相関を考慮した2倍精度、3倍精度、4倍精度の基底関数をK-Rnまでの元素に対して開発する。基底関数の最適化では、(1)で求めた基底関数、(2)で求めた自然軌道をなるべく良く再現するようにした。CGTFの項数は精度をそこなうことのない範囲で減らしコンパクトな基底関数をめざした。

(4) 得られた基底関数を用いて、(1)のHartree-Fockエネルギー、(2)の電子相関エネルギーを再現できるか検証する。

(5) 2原子分子の分光定数を計算し、実験値との比較を行ない、基底関数の能力の検証を行う。

(6) web 上での公開を行う。

#### 4. 研究成果

H から Xe 及びランタニド元素に対して、非相対論、相対論、セグメント型基底関数を開発した。基底関数のサイズは2倍精度、3倍精度、4倍精度である。内殻電子の電子相関は一部の基底関数でしか考えられていないが、ここで開発した基底関数ではすべての場合で考慮されている。原子でのテスト計算の結果、大部分の原子において理想的な自然軌道の電子相関エネルギーの90%を再現している。また、2原子分子への適用では、分光定数において実験値との一致は基底関数のサイズとともに単調に向上する傾向にあった。従来の基底関数に比べて、各サイズとも関数系における規模の大幅な軽減化と計算時間の短縮を実現できた。計算精度においては2倍精度における向上がめざましい。これらはセグメント型縮約の採用の成果と考えられる。

#### 2) 基底関数の公開

これらの基底関数は、Sapporo-(DK)-nZP (n=D, T, Q) という名前で、学術雑誌での発表、学会での発表の後、web 上で公開している。現在、H-Xe までの元素については公開している。ランタニド元素については論文投稿中であり、web 公開は受理の後にただちに行う。web 公開では、よく使われている分子計算ソフトウェア (Gaussian, Molpro, Molcas, Gamess, Turbomol, Nwchem, Dirac) の入力形式に整形をして基底関数を提供している。

Sapporo 基底関数は2011年から、Gamessに内蔵され、キーワード入力により利用できるようになり、今後多くの研究者に利用されるものと期待される。

#### 3) 今後の計画

当初の計画では、原子番号86のRnまでの開発を行う予定であったので、ランタニド系列を除く、第6周期元素の開発が残っている。今後、これらの元素について開発を継続し、計画を完成する予定である。また、web 上のデータベースの保守、管理、公開を継続する。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

① T. Noro, M. Sekiya, T. Koga, and S. L. Saito, Relativistic contracted Gaussian-type basis functions for atoms K through Xe, Chem. Phys. Lett., Vol. 481, pp. 229-233 (2010) 査読有

② M. Sekiya, T. Noro, T. Koga, and S. L. Saito, Relativistic Correlating basis sets for La-57 and Ac-89, J. Comp. Chem., Vol. 31, pp. 497-499 (2010) 査読有

③ Y. Taketsugu, T. Noro, and T. Taketsugu, Theoretical study of Ar-MCO (M=Pd, Pt), Chem. Phys. Lett., Vol. 484, pp. 139-143 (2010) 査読有

④ T. Naka, Y. Hatano, S. Yamamoto, T. Noro, and H. Tatewaki, Atomic radii for depicting atoms in a molecules: Cu in inert gas matrix, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 83, pp. 782-787 (2010) 査読有

⑤ H. Tatewaki, Y. Hatano, T. Naka, T. Noro, and S. Yamamoto, Atomic radii for depicting atoms in a molecules II: The effective atomic radius and van der Waals radius from H-1 to Xe-54, Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 83, pp. 1203-1210 (2010) 査読有

⑥ T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, Segmented contracted basis sets for atoms H through Xe: Sapporo-(DK)-nZP (n=D, T, Q) sets, Theoret. Chem. Acc., Vol. 131, pp. 1124 (2010) 査読有

[学会発表] (計12件)

① 野呂武司、関谷雅弘、古賀俊勝、Sapporo 基底関数: p-ブロック原子の内殻電子相関を考慮した基底関数の開発、分子科学討論会(札幌コンベンションセンター・札幌市)、2011年9月

② 関谷雅弘、野呂武司、古賀俊勝、島崎剛、Sapporo 基底関数: La-Lu の高性能縮約型基底関数の開発と応用、分子科学討論会(札幌コンベンションセンター・札幌市)、2011年9月

③ 小野ゆり子、野呂武司、武次徹也、相対論効果を考慮した PtCN/PtNC の分光定数の高精度計算、分子科学討論会(札幌コンベンションセンター・札幌市)、2011年9月

④ 野呂武司、関谷雅弘、古賀俊勝、Sapporo 基底関数: H-Xe の高性能縮約基底関数の開発と公開、分子科学討論会(大阪大学・大阪市)、2010年9月

⑤ 関谷雅弘、野呂武司、古賀俊勝、島崎剛、Sapporo 基底関数：La-Lu の高性能縮約型基底関数の開発、分子科学討論会大阪大学・大阪市)、2010年9月

⑥ 中貴俊、秦野やす世、山本茂義、野呂武司、館脇洋、分子科学討論会(大阪大学・大阪市)、2010年9月

⑦ 野呂武司、関谷雅弘、古賀俊勝、齊藤史郎、相対論効果を考慮した K-Xe の縮約型基底関数、分子科学討論会(名古屋大学・名古屋市)、2009年9月

⑧ 関谷雅弘、野呂武司、古賀俊勝、島崎剛、齊藤史郎、相対論効果を考慮したランタニドの縮約型基底関数、分子科学討論会(名古屋大学・名古屋市)、2009年9月

⑨ 秦野やす世、中貴俊、館脇洋、山本茂義、野呂武司、van der Waals 半径(球)と分子軌道解析支援3D描画システム、分子科学討論会(名古屋大学・名古屋市)、2009年9月

⑩ 大谷優介、佐藤公則、野呂武司、武次徹也、Ab initio 拘束分子動力学法によるアゾベンゼンの光異性化機構の解明 1: S1( $\pi\pi^*$ )状態、分子科学討論会(名古屋大学・名古屋市)、2009年9月

⑪ 佐藤公則、大谷優介、野呂武司、武次徹也、Ab initio 拘束分子動力学法によるアゾベンゼンの光異性化機構の解明 2: S2( $\pi\pi^*$ )状態、分子科学討論会(名古屋大学・名古屋市)、2009年9月

⑫ 森井健人、中山哲、野呂武司、武次徹也、解離性再結合反応  $H^+(H_2O)_2 + e^-$  に関する理論的研究、分子科学討論会(名古屋大学・名古屋市)、2009年9月

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野呂 武司 (NORO TAKESHI)

北海道大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：50125340

### (2) 研究分担者

関谷 政弘 (SEKIYA MASAHIRO)

苫小牧駒沢大学・国際文化部・教授

研究者番号：60241296

### (3) 連携研究者

古賀 俊勝 (KOGA TOSHIKATSU)

室蘭工業大学・工学部・教授

研究者番号：90113688

(H21 研究分担者)