

HPC による原子・分子の電子状態の研究 — 原子の HF-limit 計算とランタノイド分子の結合様式 —

中京大学 教養教育研究院 山本 茂義
中京大学 名誉教授 秦野 甯世
名古屋市立大学 名誉教授 舘脇 洋

我々のグループは、IASAI の計算機資源 (cluster computer システムなど) を利用した高性能計算 (HPC, high-performance computing) によって原子分子の電子状態を研究してきた。本稿では 2 件の研究、(i) ラゲール型基底関数を用いた原子の HF-limit 計算 [1]、(ii) ホルミウムの一硫化物 (HoS) の相対論的第一原理計算 [2] について紹介する。

(i) 水素原子のシュレディンガー方程式の厳密解は多くの量子力学の教科書に書かれている。その動径成分は水素様関数と呼ばれ、ラゲール陪多項式 $L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/n)$ を含んだ形になっている。この変種を Hylleraas が He 原子の計算に用いて成功を収めたが、こちらはラムダ関数 (Lambda 関数、 Λ 関数) と呼ばれている。 Λ 関数はラゲール (Laguerre) 型基底関数の 1 つで、具体的には次式で表される。ここで z_l は exponent と称する。

$$R_{nl}(r) = (2z_l)^{3/2} \frac{\sqrt{(n-l-1)!}}{\sqrt{(n+l+1)!}} (2z_l r)^l L_{n-l-1}^{2l+2}(2z_l r) e^{-z_l r}$$

Λ 関数は束縛状態に対して完全規格直交系を成すため、展開項数 (n の最大値 N) を多くすれば真の解 (Hartree-Fock limit, HF-limit) に収束すると考えられ、高精度な結果が期待できる。しかしながら、二電子反発積分の計算コストが高いことや多中心積分が困難であることから、これまでは、もっぱら軽い原子への適用にとどまっていた。どのくらいの項数を使えば HF-limit に近づくかも不詳であった。我々は Λ 関数を基底関数として第 18 族原子 (閉殻基底状態) の HF 計算 (非相対論) を行った。

二電子積分プログラムは Freund and Hill (*Phys. Rev. A* **30**, 2865 (1984)) の定式化に基づいて新たに開発した。桁落ちを避けるため多倍長演算パッケージ MPfun90 を利用して計算し、4 倍精度浮動小数点数 (重元素では倍精度) に落としてファイルに保存し、SCF プログラム (ATOMCI, atmscf) に渡す。 N を増やしながら z_l を最適化し、収束状況を調べた。

He 原子の全エネルギー値として $-2.86167999561223887877554374002$ au が得られた。有効数字は 30 桁ある。図 1 は、Og 原子 (原子番号 118) の収束値からの全エネルギーの差を N に対してプロットしたものである。 N に対し単調に収束することが分かる。 $N=125$ で有効数字 13 桁で全エネルギー値 (-46324.35581508 au) が得られている。

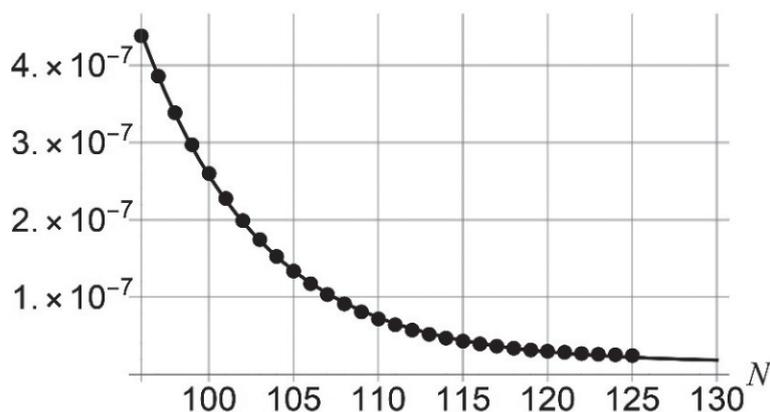


図1 Λ 関数によるOg原子のHartree-Fock計算 (au)

(ii) ランタノイドのような重元素では、光速に近い速度で電子が運動するため相対論効果が顕著になる。この場合の基本方程式はディラック方程式となる。ランタノイドの一つであるホルミウムの一硫化物 (HoS) について、4成分の Dirac Hartree-Fock 方程式を解いてスピノル (非相対論での分子軌道に相当) を求め、さらに KR-MCSCF、KRCI 計算を行った。MCSCF の active space は $(4f, 6s)^{11}$ である。これらの計算は、ガウス型基底関数を使い、DIRAC プログラムによって並列処理した。

基底状態の主配置は $| (4f_{5/2})^6 (4f_{7/2,7/2})^1 (4f_{7/2,5/2})^1 (4f_{7/2,3/2})^1 (4f_{7/2,1/2})^1 (6s_{1/2,1/2})^1 |$ であった。これは形式荷電 $\text{Ho}^{2+}\text{S}^{2-}$ であり、Ho[4f]、Ho[6s] から各 1 個の電子が S に移動したイオン結合を表している。2 電子が詰まった S(3p) スピノルでは、S の原子スピノル [3p] と Ho[5d*] の間で混成が起き、S から Ho へ 0.91 個分の電子の移動が起きている。これが共有結合性に寄与し、1 本の σ 結合と 2 本の π 結合を形成する。ここで、Ho[5d*] は Ho の分極関数である。Ho¹³⁺([Xe])S²⁻ イオンコアの外側で (4f, 6s) の 11 個の電子が運動している描像が成り立つ。

【謝辞】

IASAI cluster computer システムを管理してくださっている鈴木常彦教授、長谷川明生教授 (中京大学工学部) に感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] Y. Hatano and S. Yamamoto, *J. Phys. Commun.* **4**, 085006 (2020).
<https://dx.doi.org/10.1088/2399-6528/aba995> .
- [2] S. Yamamoto and H. Tatewaki, *Theor. Chem. Acc.* **139**, 67 (2020).
<https://dx.doi.org/10.1007/s00214-020-2586-z> .