

## s ブロックおよび La, Ac 原子の内殻電子相関用基底関数の開発

(苦駒大<sup>1</sup>、北大院理<sup>2</sup>、室工大工<sup>3</sup>)

○関谷雅弘<sup>1</sup>、野呂武司<sup>2</sup>、古賀俊勝<sup>3</sup>

### 1 序

我々は、今までに  ${}^2\text{He}$  から  ${}^{54}\text{Xe}$  に対して原子価電子の電子相関を記述するための基底関数、並びに  ${}^{57}\text{La}$  と  ${}^{89}\text{Ac}$  を除く  ${}^{55}\text{Cs}$  から  ${}^{103}\text{Lr}$  に対して、相対論効果を考慮した原子価電子の電子相関を記述するための基底関数を作成した [1]。これらの基底関数は、自然軌道 (NO) が電子相関を記述する軌道として優れていることを利用し、しかも使いやすくコンパクトという特徴を保持するために少数項からなる縮約を用いて作成した。また計算量の観点から、Dunning[2] のような CI (Configuration-Interaction) 計算による最適化は避け、1-2 電子励起 CI (SDCI) を行って NO を求め、その NO からのずれが最小になるように縮約ガウス型関数 (CGTF) を最適化するという手法を取った。

s ブロック原子は分子を形成するときに core-valence 電子相関の効果が重要なことが知られている [3]。本研究では、上記と同様の手法により、 ${}^3\text{Li}$  から  ${}^{88}\text{Ra}$  の s ブロック原子に対して、内殻電子の電子相関を適切に記述するための CGTF 基底関数を作成した。 ${}^{55}\text{Cs}$  から  ${}^{88}\text{Ra}$  の原子は、中嶋と平尾 [4] による 3 次の Douglas-Kroll 近似を使って相対論効果を取り込んだ。

また、 ${}^{57}\text{La}$  と  ${}^{89}\text{Ac}$  原子の原子価電子の電子相関用基底関数と内殻電子の電子相関用基底関数を作成した。これらの原子についても 3 次の Douglas-Kroll 近似を使って相対論効果を考慮した。

### 2 計算方法

電子相関用 CGTF 基底の軌道指数と縮約係数は、電子相関を適切に記述する NO からのずれ  $\Delta$  が最小になるように次式から決定する。

$$\Delta = \sum_{k=1}^N n_k \int d\vec{r} |\lambda_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r})|^2 w(\vec{r}) \quad (1)$$

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M C_{ki} \chi_i(\vec{r}). \quad (2)$$

ここで、 $\lambda_k(\vec{r})$  は NO、 $n_k$  は占有数、 $N$  はその個数である。重み関数  $w(\vec{r})$  には  $1/r^2$  を採用した。 $\chi_i(\vec{r})$  は、決めるべき CGTF 基底関数であり、 $M$  はその個数である。

表 1. s ブロック原子の内殻電子相関用 CGTF 基底関数の構造

原子		Contraction pattern		
		<i>Small</i>	<i>Medium</i>	<i>Large</i>
Li	Be	{p2}	{p21}{d2}	
Na	Mg	{d2}	{d21}{f2}	{d21}{f2}{g2}
K	Ca	{d3}	{d21}{f2}	{d21}{f2}{g2}
Rb	Sr	{d3}	{d21}{f2}	{d21}{f2}{g2}
Cs	Ba	{d4}	{d32}{f2}	{d32}{f2}{g2}
Fr	Ra	{d5}	{d42}{f2}	{d42}{f2}{g2}

#### 2.1 s ブロック原子の内殻電子相関用基底関数

本研究では、最外殻よりひとつ内側の殻内の電子相関のみを考慮した SDCI 計算を行い、(1) 式の NO ( $\lambda_k(\vec{r})$ ) を決定した。つまり、 ${}^3\text{Li}$  と  ${}^4\text{Be}$  に関しては、 $1s^2$  の電子相関を考慮した CI 計算を行って NO を作成し、 ${}^{11}\text{Na}$  から  ${}^{88}\text{Ra}$  の原子は、最外殻のよりひとつ内殻の  $s^2p^6$ 、8 電子の電子相関を考慮した CI 計算を行って NO を作成した。ただし、 ${}^{55}\text{Cs}$  から  ${}^{88}\text{Ra}$  原子については、3 次の Douglas-Kroll 近似を使って相対論効果を取り込んだ。表 1 に s ブロック原子の 3 種の推奨 CGTF 基底関数の構造を示した。

## 2.2 $^{57}\text{La}$ と $^{89}\text{Ac}$ 原子の原子価および内殻電子相関用基底関数

$^{57}\text{La}$  および  $^{89}\text{Ac}$  原子については、原子価電子の電子相関用基底関数と内殻電子の電子相関用基底関数を作成した。

原子価電子用の CGTF 基底関数は、 $^{57}\text{La}(5d^1 6s^2)$  と  $^{89}\text{Ac}(6d^1 7s^2)$  の基底状態に対して、3 電子の電子相関を考慮した SDCI 計算により NO を作成し、一組の CGTF 基底関数を作成した。内殻電子相関用の CGTF 基底関数は前節と同様に、最外殻よりひとつ内殻の  $s^2 p^6$  の電子相関を考慮した CI 計算を行って NO を作成し、*Medium* と *Large* に対応する CGTF 基底関数を作成した。相対論効果は、3 次の Douglas-Kroll 近似を使って取り込んだ。表 2 に作成した CGTF 基底関数の構造を示した。

表 2.  $^{57}\text{La}$  と  $^{89}\text{Ac}$  原子の相関用 CGTF 基底関数の構造

原子	Contraction pattern		
	Core		Valence
	<i>Medium</i>	<i>Large</i>	
La	{d4}{f4}	{d32}{f4}{g2}	{p3}{d3}{f4}
Ac	{d4}{f4}	{d32}{f4}{g2}	{p2}{d2}{f4}

## 3 結果と考察

s ブロック原子の全ての相関用 CGTF 基底関数で、同じ個数の高精度の NO によって算出される相関エネルギーの 98.5%以上が得られた。また、 $^{57}\text{La}$  の原子価電子用 CGTF 基底関数は、同じ個数の高精度の NO によって算出される相関エネルギーの 98.4%を与え、 $^{89}\text{Ac}$  は 98.8%を与えた。 $^{57}\text{La}$  と  $^{89}\text{Ac}$  の内殻電子相関用 CGTF 基底関数においても 99.0%以上の良好な結果が得られた。

次に、以前に開発した原子価電子の電子相関用基底関数 [5] と組み合わせ、水素化物についてテスト計算を行った。

ここでは、KH 分子の結果を簡単に示す。 $^{19}\text{K}$  原子の基底関数は、古賀ら [6] の ( $20s11p$ ) を [17,17,17,1,1,1/9,9,1,1] に縮約し、今回作成した内殻用の CGTF 基底関数と原子価用の対応する CGTF 基底関数 [5] を組み合わせた。 $^1\text{H}$  原子は文献 [5] と同じ基底関数を使用した。表 3 に今回の CCSD(T)(coupled-cluster singles and doubles with non-iterative triples correction) の結果と以前の CI 計算 [5] の結果を示した。内殻電子の電子相関の効果により、 $r_e$  と  $\omega_e$  の値が改善している。

詳細な結果と他の分子のテスト計算の結果は当日会場にて報告する。

表 3. KH( $^1\Sigma^+$ ) 分子の結果

	$r_e(\text{bohr})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
Valence <sup>a</sup>			
<i>Small</i>	4.528	865	1.426
<i>Medium</i>	4.490	907	1.689
<i>Large</i>	4.455	936	1.781
Core-Valence <sup>b</sup>			
<i>Small</i>	4.317 (4.325)	951 (952)	1.411 (1.404)
<i>Medium</i>	4.264 (4.283)	971 (971)	1.729 (1.717)
<i>Large</i>	4.246 (4.259)	993 (990)	1.788 (1.778)
Exptl. <sup>c</sup>	4.238	984	1.86

<sup>a</sup> 文献 [5]

<sup>b</sup> ( ) 内の値は CP(counterpoise approach) 法で補正した値

<sup>c</sup> 文献 [7]

## 参考文献

- [1] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **98**, 25 (1997).  
その他の文献と基底関数は <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/>
- [2] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [3] H. Partridge, C. W. Bauschlicher Jr., S. P. Walch, and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **79**, 1866 (1983).
- [4] T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **116**, 8270 (2002).
- [5] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, *Theor. Chem. Acc.* **109**, 85 (2003).
- [6] T. Koga, H. Tatewaki, and T. Shimazaki, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 473 (2000).
- [7] K. P. Huber and G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York (1979).