

第1 遷移金属原子に対するモデル内殻ポテンシャルの改良

(青森大・葉¹, 九大院・総理工², 北大院・理³, アイオワ州立大⁴, アルバータ大⁵)○長内有¹, 三好永作², 野呂武司³, 森寛敏⁴, 中島久樹², マサンモン², M.クロブコウスキー⁵

【序】重い原子やそれらを含む分子の理論計算においては、電子相関とともに相対論効果の考慮が重要となる。電子相関を考慮するためには配置間相互作用 (CI) 法をはじめ様々な方法が提案され、広く適用されている。一方、元来内殻電子の扱いを簡単化するために考案された有効内殻ポテンシャル (ECP) の方法は、計算量の軽減とともに主な相対論効果を簡便に取り入れることも可能である。三好等は Cowan-Griffin の準相対論的ハートリー・フォック (QRHF) の結果をパラメタ決定の基準にとり、相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) とそれに付随する原子価軌道を開発してきた。この MCP 法は節を持つ原子価軌道を提供し、従って価電子の電子相関を正確に記述できるという点において他の ECP 法より優れている。計算量軽減の観点からは、なるべく多くの電子を内殻ポテンシャルで表すのが有効であるが、計算精度の観点からは、あらわに取り扱う電子を増やしてその間の電子相関を考慮する必要がある。遷移金属原子に対してこれまで開発した MCP は、 ns および $(n-1)d$ 電子をあらわに取り扱う dsMCP とそれらに加えて $(n-1)p$ 電子もあらわに取り扱う pdsMCP である。しかし、表 1 に示すようにこれらの MCP では $ns \rightarrow (n-1)d$ の励起エネルギーを適切に再現することができない。この問題を解決するために $(n-1)s$ 電子もあらわに取り扱う MCP を開発する。

表 1. 相対論的 HF 計算による第 1 遷移金属元素の $3d^n 4s^2$ 最低 LS 状態に対する $3d^{n+1} 4s^1$ 最低 LS 状態のエネルギー。

Atom	LS states $3d^{n+1} 4s^1 / 3d^n 4s^2$	Energy of $3d^{n+1} 4s^1$ relative to $3d^n 4s^2$ (eV)		
		QRHF	pdsMCP	spdsMCP
Sc	$^4F / ^2D$	1.122	0.915 (-0.206)	1.128 (+0.006)
Ti	$^5F / ^3F$	0.681	0.329 (-0.351)	0.674 (-0.006)
V	$^6G / ^4F$	0.290	-0.192 (-0.482)	0.273 (-0.017)
Cr	$^7S / ^5D$	-1.066	-1.564 (-0.498)	-1.111 (-0.046)
Mn	$^6D / ^6S$	3.532	2.869 (-0.662)	3.440 (-0.092)
Fe	$^5F / ^5D$	2.053	1.395 (-0.658)	2.001 (-0.052)
Co	$^4F / ^4F$	1.831	1.227 (-0.605)	1.832 (+0.001)
Ni	$^3D / ^3F$	1.631	1.076 (-0.555)	1.711 (+0.081)
Cu	$^2S / ^2D$	0.051	-0.566 (-0.618)	0.118 (+0.068)

【MCP の作成と適用】ここでは第 1 遷移金属元素に対して $3s3p3d4s$ 電子をあらわに取り扱う MCP を開発した。MCP 法では N_v 個の価電子を持つ原子のハミルトニアン $\hat{H}_{\text{MCP}}(1,2,\dots,N_v)$ は、原子単位で

$$\hat{H}_{\text{MCP}}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}}$$

と書かれ、1 電子ハミルトニアンは次のように定義される。

$$\hat{h}_{\text{MCP}}(r_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{\text{MCP}}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$$

$$V_{\text{MCP}}(r_i) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[1 + \sum_{l=1}^3 A_l e^{-\alpha_l r^2} + \sum_{j=1}^3 A_j e^{-\alpha_j r^2} \right]$$

ここで, Z , N_c , $\{\psi_c\}$ は, それぞれ, 原子番号, MCP で置き換える内殻電子の個数, 内殻軌道関数であり, $\{A_i, \alpha_i; A_j, \alpha_j\}$ および $\{B_c\} = \{-2\varepsilon_c\}$ (ε_c は軌道エネルギー; $c = 1s, 2s, 2p$) が MCP パラメタである.

表 1 に示すように, 今回新たに作成した MCP を用いた HF 計算から得られる $4s \rightarrow 3d$ の励起エネルギーは, Sc から Cu までのすべての原子に対して QRFH 計算から得られるものと 0.1 eV 以内で一致する. また, いくつかの原子について $3d^n 4s^2$ の最低 LS 状態と $3d^{n+1} 4s^1$ の最低 LS 状態に対して HF-SDCI 計算を行った. SDCI 計算は主電子配置を参照関数とし, $3s, 3p, 3d$ および $4s$ 電子の相関を考慮したものである. 比較のため, 藤永等による well-tempered 基底を拡張した基底関数を用いた全電子計算も行った. そのうち, Mn 原子の $3d^5 4s^2 \ ^6S$ および $3d^6 4s^1 \ ^6D$ 状態に対する結果を表 2 に示す. 新しい MCP が与える $4s \rightarrow 3d$ 励起エネルギーは HF および SDCI のいずれにおいても全電子計算と 0.2 ~ 0.3 eV の範囲で一致する. 表 3 には, 新しい MCP が与える CuH 分子の基底状態および励起状態の分光定数を示す. 得られた分光定数は基底状態, 励起状態ともによく観測値をよく再現している. 特に MRSDCI 計算が与える $A \ ^1\Sigma^+$ 状態への励起エネルギーは期待通り実験値とよく一致する.

表 2. Mn 原子の $3d^5 4s^2 \ ^6S$ 状態に対する $3d^6 4s^1 \ ^6D$ のエネルギー.

Method	Term Energy (a.u.)		Relative energy (eV)
	$3d^5 4s^2 \ ^6S$	$3d^6 4s^1 \ ^6D$	
AE/[26s20p15d10f10g]			
HF	-1157.40179	-1157.27178	3.538
CISD (3s3p3d4s)	-1157.92119	-1157.83226	2.420 (-1.118)
+Q	-1157.95641	-1157.87034	2.342 (-1.196)
spdsMCP/[5s4p4d2f1g]			
HF	-102.72621	-102.60625	3.264
CISD (3s3p3d4s)	-103.11814	-103.03562	2.246 (-1.018)
+Q	-103.14458	-103.06437	2.183 (-1.081)
spdsMCP/[4s3p4d1f]			
HF	-102.72448	-102.60581	3.229
CISD (3s3p3d4s)	-103.03336	-102.94637	2.367 (-0.862)
+Q	-103.05400	-102.96818	2.335 (-0.894)
Exptl.			2.145

表 3. CuH 分子の基底状態および励起状態の分光定数.

States	Methods	R_e (Å)	ω_e (cm^{-1})	D_e/T_e (eV)
$X \ ^1\Sigma^+$	MP2	1.417	1922.8	2.750
	CCSD(T)	1.456	1769.6	2.782
	Exptl.	1.463	1941.3	2.85
$A \ ^1\Sigma^+$	CASSCF	1.645	1600.0	1.555
	MRSDCI	1.607	1654.5	2.858
	Exptl.	1.572	1698.4	2.905

【まとめ】第 1 遷移金属原子に対して, 基底状態のみならず励起状態をも適正に記述するために, $4s3d3p$ 電子に加えて $3s$ 電子もあらわに取り扱う MCP を開発した. 今回新しく作成した MCP は原子, 分子いずれにおいても基底状態のみならず励起状態もよく記述し, 得られる励起エネルギーや励起状態の分光定数は実験値とよく一致する. 他の原子や分子への適用結果などの詳細は当日発表する.