

## 第2 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・薬<sup>1</sup>, 九大院・総理工<sup>2</sup>, 北大院・理<sup>3</sup>, お茶大<sup>4</sup>, アルバート大<sup>5</sup>)

○長内有<sup>1</sup>, 副島英子<sup>2</sup>, マサンモン<sup>2</sup>, 三好永作<sup>2</sup>, 野呂武司<sup>3</sup>, 森寛敏<sup>4</sup>, M.クロブコウスキー<sup>5</sup>

【序】理論計算における電子相関および相対論効果の考慮は、対象とする原子が重くなるにつれて重要となる。電子相関の考慮には、配置間相互作用 (CI) 法など様々な方法が提案され、広く適用されている。一方、相対論効果の考慮には、元来内殻電子の取り扱いの簡略化のために考案された有効内殻ポテンシャル (ECP) 法が簡便である。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与えるので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、さらにその電子相関を考慮する必要がある。これまで遷移金属原子に対しては  $ns$  および  $(n-1)d$  電子をあらわに取り扱う  $dsMCP$  とさらに  $(n-1)p$  電子もあらわに取り扱う  $pdsMCP$  の2種の MCP を開発してきた。しかし、表1に示すようにこれらの MCP が与える  $ns \rightarrow (n-1)d$  の励起エネルギーは QRHF の結果から可成り隔たっている。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  $spdsMCP$  を開発する。

表1. 相対論的 HF 計算による第2 遷移金属元素の  $4d^n 5s^2$  最低  $LS$  状態に対する  $4d^{n+1} 5s^1$  最低  $LS$  状態のエネルギー。

Atoms	$LS$ states $3d^{n+1} 4s^1 / 3d^n 4s^2$	Energy of $4d^{n+1} 5s^1$ relative to $4d^n 5s^2$ (eV)		
		$pdsMCP$ <sup>a)</sup>	$spdsMCP$ <sup>a)</sup>	QRHF <sup>b)</sup>
Y	$4F / ^2D$	0.884	0.780	0.748
Zr	$5F / ^3F$	0.129	0.030	-0.007
Nb	$6G / ^4F$	-0.621	-0.761	-0.797
Mo	$7S / ^5D$	-2.241	-2.340	-2.370
Tc	$6D / ^6S$	1.047	0.820	0.754
Ru	$5F / ^5D$	-0.600	-0.725	-0.743
Rh	$4F / ^4F$	-1.269	-1.381	-1.400
Pd	$3D / ^3F$	-2.102	-2.143	-2.098
Ag	$2S / ^2D$	-4.022	-3.936	-3.872

【MCP の作成と適用】ここでは第2 遷移金属元素に対して  $4s4p4d5s$  電子をあらわに取り扱う  $spdsMCP$  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  $\hat{H}_{MCP}(1,2,\dots,N_v)$  は、原子単位で

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

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。

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

$$V_{MCP}(r_i) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[ 1 + \sum_{I=1}^3 A_I e^{-\alpha_I r^2} + \sum_{J=1}^3 A_J e^{-\alpha_J r^2} \right]$$

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,  $\{A_j, \alpha_j; A_j, \alpha_j\}$  と  $\{B_c\} = \{-2\varepsilon_c\}$  ( $\varepsilon_c$  は軌道エネルギー;  $c = 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$ ) 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 spdsMCP を用いると, HF 計算で得られる  $5s \rightarrow 4d$  の励起エネルギーは, 以前の pdsMCP を用いて得られるものに比べて最大で 0.22 eV の改善が見られ, Y-Ag のすべての原子で QRFH 計算から得られるものと 0.07 eV 以内で一致する. 表 2 には Ag 原子の  $4d^9 5s^2 \ ^2D$  および  $4d^{10} 5s^1 \ ^2S$  状態に対して行った HF-SDCI 計算の結果を示す. SDCI 計算は主電子配置を参照関数とし,  $4d 5s$  電子の相関を考慮した SDCI/11e と  $4s 4p 4d 5s$  電子の相関を考慮した SDCI/19e とを行った. さらに, 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. 新しい MCP が与える  $5s \rightarrow 4d$  励起エネルギーは SDCI/11e では 0.17 eV ほどのずれがあるが, HF および SDCI/19e のいずれにおいても全電子計算と極めてよく一致する. 表 3 には, 新しい MCP が与える AgH 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. 相関させる電子を増やすことにより  $R_e$  と  $\omega_e$  は若干ではあるがむしろ実験値から遠ざかるが, 励起エネルギーと解離エネルギーは確かに改善されている.

表 2. Ag 原子の  $4d^9 5s^2 \ ^2D$  状態に対する  $4d^{10} 5s^1 \ ^2S$  のエネルギー.

Method/ Basis set	Calculation Level	Term Energy (a.u.)		Relative energy (eV) <sup>a)</sup>	
		$4d^9 5s^2 \ ^2D$	$4d^{10} 5s^1 \ ^2S$		
spdsMCP					
[5s3p4d2f1g]	HF	-145.40375	-145.54882	-3.948	
	CISD/11e		-145.72152	-145.88119	-4.345 (-0.397)
		+Q	-145.74356	-145.90125	-4.291 (-0.343)
	CISD/19e		-145.93851	-146.08911	-4.098 (-0.150)
		+Q	-145.98096	-146.12881	-4.023 (-0.075)
AE					
[8s5p5d2f1g]	HF	-5312.74586	-5312.88779	-3.862	
	CISD/11e		-5313.08409	-5313.23843	-4.200 (-0.338)
		+Q	-5313.11008	-5313.26142	-4.118 (-0.256)
	CISD/19e		-5313.36677	-5313.51516	-4.038 (-0.176)
		+Q	-5313.41953	-5313.56453	-3.946 (-0.084)
Exptl. <sup>b)</sup>				-3.971	

a) 括弧内は相対エネルギーに対する電子相関の寄与.

表 3. AgH 分子の基底状態  $X \ ^1\Sigma^+$  および励起状態  $A \ ^1\Sigma^+$  の分光定数.

State	Method/ Basis set	Calculation Level	$R_e$ (Å)	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$T_e$ (eV)	$D_e$ (eV)
$X \ ^1\Sigma^+$	MCP/ [5s3p4d2f1g]	CASSCF	1.742	1322	0.00	1.46
		MCQDPT2/12e <sup>a)</sup>	1.608	1774	0.00	2.04
		MCQDPT2/20e <sup>b)</sup>	1.589	1837	0.00	2.13
	Exptl. <sup>c)</sup>		1.618	1760	0.00	2.39
$A \ ^1\Sigma^+$	MCP/[5s3p4d2f1g]	CASSCF	1.703	1521	3.413	
		MCQDPT2/12e <sup>a)</sup>	1.670	1429	4.019	
		MCQDPT2/20e <sup>b)</sup>	1.654	1575	3.839	
	Exptl. <sup>c)</sup>		1.665	1490	3.714	

【まとめ】第 2 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,  $4s 4p 4d 5s$  電子をあらわに取り扱う spdsMCP 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.