

## 2P120

### 相対論的効果を考慮したランタノイドの縮約型基底関数

(苫駒大<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 室工大院工<sup>3</sup>, 室工大技術部<sup>4</sup>, 中京大国際教養<sup>5</sup>)

○関谷 雅弘<sup>1</sup>, 野呂 武司<sup>2</sup>, 古賀 俊勝<sup>3</sup>, 島崎 剛<sup>4</sup>, 齊藤 史郎<sup>5</sup>

**【序】** 分子計算ソフトウェアと計算機の発達にともない、重原子を含む分子系の量子化学計算が可能となり、相対論的効果を考慮した計算がしばしば行なわれるようになってきた。しかしながら、相対論の効果を考慮して開発された基底関数はそれほど多く提供されていない。昨年の分子科学討論会において、 $^{19}\text{K}$  以降の原子では、相対論を含む計算には、相対論を考慮して作成された基底関数を使う必要があることを報告した。ここでは、ランタノイドの縮約型基底関数の開発について報告する。 $^{19}\text{K}$ – $^{54}\text{Xe}$ の縮約型基底関数の開発については、**2P105** 講演で報告する。

ランタノイドに関しては、相対論の効果を考慮して作られたジェネラル型の縮約基底関数が幾つか報告されている。ジェネラル型縮約関数は、基底関数の最適化が比較的容易で精度が保証される利点があるが、展開項数が多くなるという欠点がある。一方、セグメント型はコンパクトで取り扱い易いが、高い精度を得るため軌道指数と縮約係数の慎重な最適化が必要である。本研究では、よりコンパクトで使いやすい基底関数を提供するため、セグメント型の縮約ガウス型基底関数を開発した。

**【計算方法と結果】** 相対論計算には様々な定式化があり、原子核の取り扱いに関しても幾つかのモデルが提唱されている。しかし、昨年報告したように、分光定数などの結果には、どのモデルを使って基底関数を作成しても、その影響は小さいことを確認した。本研究では、中嶋と平尾 [2] による 3 次の Douglas-Kroll (DK3) 近似によって相対論的効果を取り込み、ガウス型有限核モデルを使った。展開項数はいくつかの予備計算を行って、 $^{57}\text{La}$  は (943333/8433/743)、 $^{58}\text{Ce}$ 、 $^{64}\text{Gd}$ 、 $^{71}\text{Lu}$  は (943333/8433/743/7)、残りの原子は (943333/8433/74/7) とした。

Table 1 に、SCF 計算の結果、齊藤 [3] による B-spline 基底関数の結果、並びに、それらの差  $\Delta E$  を示した。作成した基底関数は、B-spline の結果を 0.14–0.30 hartree 程度の誤差で再現している。

**【分子のテスト計算】**  $^{57}\text{LaO}$  と  $^{57}\text{LaF}$  分子に対して、SCF 計算と CCSD(T) (coupled-cluster singles and doubles with non-iterative triples correction) 計算を行って分光定数を求めた。 $^{57}\text{La}$  (943333/8433/743) の  $5s$ 、 $5p$  と  $6s$  縮約関数をそれぞれ (21) に分割し、DZP 用の原子価基底関数とした。TZP と QZP 用の原子価基底関数は  $5s$  と  $5p$  を (21)、 $6s$  を (111) に分割した。それらを、電子相関用基底 [4] NOSeC-V-DZP (0/21/31/22)、NOSeC-V-QZP (0/21/31/22/3)、NOSeC-V-TZP (0/21/31/32/11/1) と組み合わせた。また、 $^{57}\text{La}$  の基底状態の  $4f$  軌道は非占有軌道であるが、 $4f$  に対応する基底関数も加えた。O と F の基底関数は、対応する TK/NOSeC-V-DZP、TK/NOSeC-V-TZP、TK/NOSeC-V-QZP [1] を使用した。計算結果を Table 2 に示した。基底関数の大きさが大きくなるにしたがって、実験との一致は良くなっている。また、NOSeC-V-QZP は、Cao 等 [5] に比べて  $h$  関数は一個多いが、 $s$  から  $g$  までの関数はそれぞれ一個少ないコンパクトな基底関数であるが、Cao 等とほぼ同等の結果を与える。

#### 【参考文献】

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

[2] Nakajima, T.; Hirao, K. J Chem Phys 2000, 113, 7786.

[3] Saito, L. S. J Chem Phys 2009, 130, 074306.

[4] Sekiya, M.; Noro, T.; Koga, T.; Saito, L. S. J Comput Chem, in press.

[5] Cao, X.; Dolg, M. J Chem Phys 2001, 115, 7348.

Table 1. DK3 SCF energies and errors relative to the B-spline SCF energies in hartree.

Atom	Configuration	SCF Energy		
		Present	B-spline	$\Delta E$
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}]6s^25d^1$	-8489.258510	-8489.398628	0.140118
$_{58}\text{Ce}$	$[\text{Xe}]6s^24f^15d^1$	-8856.322491	-8856.470752	0.148261
$_{59}\text{Pr}$	$[\text{Xe}]6s^24f^3$	-9233.065740	-9233.223828	0.158088
$_{60}\text{Nd}$	$[\text{Xe}]6s^24f^4$	-9619.658363	-9619.825306	0.166943
$_{61}\text{Pm}$	$[\text{Xe}]6s^24f^5$	-10016.18225	-10016.35875	0.17650
$_{62}\text{Sm}$	$[\text{Xe}]6s^24f^6$	-10422.80405	-10422.98978	0.18573
$_{63}\text{Eu}$	$[\text{Xe}]6s^24f^7$	-10839.71275	-10839.90883	0.19608
$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$	-11266.89099	-11267.09554	0.20455
$_{65}\text{Tb}$	$[\text{Xe}]6s^24f^9$	-11704.28084	-11704.49948	0.21864
$_{66}\text{Dy}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{10}$	-12152.51893	-12152.74959	0.23066
$_{67}\text{Ho}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{11}$	-12611.54339	-12611.78717	0.24378
$_{68}\text{Er}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{12}$	-13081.47168	-13081.72826	0.25658
$_{69}\text{Tm}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{13}$	-13562.55377	-13562.82458	0.27081
$_{70}\text{Yb}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}$	-14054.93591	-14055.22080	0.28489
$_{71}\text{Lu}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^1$	-14558.73920	-14559.03503	0.29583

Table 2. Comparison of bond lengths ( $R_e$ ), vibrational frequencies ( $\omega_e$ ), and dissociation energies ( $D_e$ ).

	$R_e / \text{\AA}$		$\omega_e / \text{cm}^{-1}$		$D_e (D_0)^a / \text{eV}$
	SCF	CCSD(T) <sup>b</sup>	SCF	CCSD(T) <sup>b</sup>	CCSD(T) <sup>b</sup>
LaO ( $^2\Sigma^+$ )					
NOSec-V-DZP	1.821	1.867	888	800	7.39
NOSec-V-TZP	1.811	1.847	891	819	7.89
NOSec-V-QZP	1.805	1.837	884	819	8.24
Cao and Dolg <sup>c</sup>	1.806	1.836	864	814	8.30
Exptl. <sup>d</sup>		1.826		813	(8.23)
LaF ( $^1\Sigma^+$ )					
NOSec-V-DZP	2.066	2.052	590	604	6.50
NOSec-V-TZP	2.059	2.041	566	582	6.69
NOSec-V-QZP	2.052	2.031	567	584	6.93
Cao and Dolg <sup>c</sup>	2.044	2.027	567	578	6.92
Exptl. <sup>d</sup>		2.027		570	(6.81)

<sup>a</sup>  $D_0$  values are given in the parentheses.

<sup>b</sup> Inactive orbitals in the CCSD(T) calculations are  $1s-4s$ ,  $2p-4p$ ,  $3d$  for La, and  $1s$  for O and F.

<sup>c</sup> See [5].

<sup>d</sup> Huber, K. P.; Herzberg, G. In Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules; Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.