

アクチニド元素に対する相対論的モデル内殻ポテンシャルの開発

(お茶大 アカプロ¹, お茶大 人間文化創成科学², 九大院総理工³)

○森 寛敏¹, 松田 彩², 三好 永作³

§1. 序・目的

我々は、これまでに、ラジウムまでの元素に対してモデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential: MCP) 基底を開発すると共に、エネルギー微分形式の開発を実施してきた [1-5]. MCP の特徴はエネルギーシフト演算子を使用することで、有効内殻ポテンシャル近似でありながら、節構造を持つ原子価軌道を自然に導入できる点にある. 節構造を持つことで原子価電子の振る舞いをより正確に記述することができ、特に、重なり分布間の電子反発の精密な記述により、電子相関を全電子の取り扱いと同程度な精度で取り扱うことが可能である. 今回は、アクチニド元素に対する MCP の開発を行う.

§2. 相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) 法とアクチニド元素における注意点

相対論的 MCP 法を用いた *ab initio* 分子軌道計算で使用する分子ハミルトニアンを以下に示す.

$$\hat{H}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} h_i^{MCP} + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{L>M}^{N_{atom}} \frac{(Z_L - N_{L,Core})(Z_M - N_{M,Core})}{R_{LM}} \quad (1)$$

$$h_i^{MCP} = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_K \left[V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) + \sum_{core} B_{K,core} |\mathbf{p}_{core}\rangle \langle \mathbf{p}_{core}| \right] \quad (2)$$

$$V_K^{MCP}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_K - N_{K,core}}{r_{iK}} \left[1 + \sum_I^3 A_I \exp(-\alpha_I r_{iK}^2) + \sum_J^3 B_J r_{iK} \exp(-\beta_J r_{iK}^2) \right] \quad (3)$$

ここで、 N_v : 価電子数、 N_{atom} : 分子を構成する原子の数、 $N_{L,Core}$: 原子 L の内殻電子数、 $|\mathbf{p}_{core}\rangle$: 内殻軌道であり、(3) 式中の MCP パラメーター $\{A_I, \alpha_I, B_J, \beta_J, B_{K,core}\}$ は、擬相対論的 Hartree-Fock 計算により得られる原子軌道およびその軌道エネルギーを再現するように決められる. 相対論的 MCP 法を用いた計算と通常的全電子計算の違いは、(2) 式に見られるように、一電子演算子部分への内殻軌道エネルギーシフト演算子 (射影演算子) の追加である. Phillips-Kleinman 近似に基づく通常の ECP と異なり、我々の相対論的 MCP 法では (2) 式に示すように、内殻軌道の情報を射影演算子の形式で正しく解きつつ内殻電子を有効ポテンシャル項で置換するため、電子相関 (および分子物性) の定量的見積もりに不可欠な価電子軌道の節構造を正しく再現できる. 相対論的 MCP 法では、(1) 式に示されているように、二電子演算子部分の電子数も内殻電子数分だけ減らした計算を実行することになる. 従って、相対論的 MCP 法を使えば、*ab initio* 量子化学計算においてネックとなる二電子積分の量を最小限に抑えつつ、大規模な相対論的 *ab initio* 量子化学計算を行うことが可能になる.

上記のように、MCP の開発では全電子計算の結果を再現するように、MCP パラメータを開発している. これまで、典型元素・遷移元素・ランタニド元素用の MCP 開発を行っているが、これらの MCP 開発では、基本的に中性原子種の全電子計算を参照データとして用い

ている。しかし、アクチニド MCP の開発に置いては、「アクチニド元素が取りうる広範な酸化数の存在」を考慮した MCP の開発が求められる。例えば、最も化学者になじみ深いアクチニド元素である U は 0 価から 6 価に亘り酸化状態の存在が実験的に確認されており、4 価 および 6 価状態が安定な酸化数と言われている。これは即ち、アクチニド元素の中性状態に対してパラメトライズされた MCP が、必ずしも応用計算に向けて最適なものとはならず、むしろ、適度な酸化（イオン化）状態の元素に対してパラメトライズされたものの方が、化学的ニーズを満たすものになるであろう、ということを示唆するものである。本研究では、3 価状態を参照状態としてパラメトライズされた MCP とそれに付随する原子価基底関数開発し、その精度を検証した。MCP 精度検証計算は、GAMESS 及び MOLCAS 7 にて行った。

§3. 結果

表 1 に、開発した MCP を使って見積もった ThO 分子の分光定数について示す。同表には参照として Cao らの small core ECP を用いた時の結果と、DK3 レベルにて相対論効果を取り込んだ全電子計算の結果を示した。今回開発した MCP による計算結果は、全電子計算や Cao らの計算に比べてコンパクトな基底であるにも関わらず同程度のよい結果を示している。同様に、ウランル水和物に関する関しても精度良い結果を得ることができた（詳細はポスター 2P106 参照）。

表 1. ThO 分子のスペクトル定数に対する計算結果 (CCSD(T) レベル)

Method	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	D_0 / eV
All Electron			
This study		Th: [8s7p6d4f1g], O: [4s3p2d1f]	
	1.846	921	8.79
Pseudo potential			
Cao <i>et al.</i> ^a		Th: [6s6p5d4f3g], O: [6s5p4d3f2g]	
	1.839	891	9.16
This study		Th: [5s4p4d3f1g], O: [4s4p2d1f]	
	1.837	930	8.85
Exp.	1.840	896	9.00, 8.87, 8.79

a) Ref. [6]

【参考文献】 [1] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **8**, 226-255 (1987), *ibid* **8**, 256-264 (1987). [2] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **19**, 8084-8092 (1997). [3] E. Miyoshi, Y. Sakai, K. Tanaka, and M. Masamura, *THEOCHEM*, **451**, 73-79 (1998). [4] Y. Sakai, E. Miyoshi, and H. Tatewaki, *THEOCHEM*, **451**, 143-150 (1998). [5] E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama, Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **122**, 074104-1-8 (2005). [6] Cao *et al.* *J. Chem. Phys.* **118**, 487 (2003).

【謝辞】 本研究は、科学技術振興調整費による事業「若手研究者の自立的な研究環境整備促進プログラム」（平成 19-23 年度）の支援を受けて実施致しました。感謝致します。