

3P099

Sapporo 基底関数：アクチノイドの内殻電子相関を考慮した  
相対論的縮約型基底関数の開発

(苫駒大<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 室工大院工<sup>3</sup>)  
○関谷 雅弘<sup>1</sup>, 野呂 武司<sup>2</sup>, 古賀 俊勝<sup>3</sup>

Sapporo basis set: Relativistic segmented contraction basis sets  
with core-valence correlation effects for actinoid atoms

(Tomakomai Komazawa Univ.<sup>1</sup>, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>, Muroran Institute Tech.<sup>3</sup>)  
○Masahiro Sekiya<sup>1</sup>, Takeshi Noro<sup>2</sup>, Toshikatsu Koga<sup>3</sup>

【序】 Sapporo 基底関数は、コンパクトでありながら高精度なセグメント型縮約 Gauss 型基底関数 (CGTF) である。これまでに第 1-3 周期の H-Ar 原子には非相対論の DZP, TZP, QZP 基底関数を、第 4-5 周期の K-Rn 原子については非相対論と Douglas-Kroll-Hess (DKH) 近似 [1] によって相対論の効果を検討した DZP, TZP, QZP 基底関数を、第 6 周期の s, p, d, f ブロック原子 Cs-Rn について相対論効果を考慮した DZP, TZP, QZP 基底関数を開発し公開している [2]。本研究では、アクチノイド Ac-Lr の 15 原子の基底関数の開発を行なった。

【開発】 これまでに開発した他の原子と同様に、3次のDKH近似により相対論の効果を取り入れ、内殻O殻(主量子数  $n=5$ )と外殻P, Q 殻( $n=6,7$ )の電子相関を考慮してアクチノイドの DZP, TZP, QZP の基底関数を作成した。開発の手順は次の通りである。

1. 基底状態の minimal 型の Hartree-Fock (HF) 基底関数を作成する。ただし、 $5f^{m+1}6d^0$  電子配置が基底状態のときは、6d軌道に対応する関数を生成するため  $5f^m6d^1$  電子配置の最低状態のHF基底関数も作成する。
2. ステップ 1. で作成した基底状態のHF 基底関数の frozen core となる 1s-4s, 2p-4p, 3d, 4d, 4f CGTFおよび 比率 2.0 の even tempered GTF (初項は5s CGTFの最大の軌道指数) を使用し、理想の原子自然軌道 (ANO) を作るための基底関数  $\{953^2 1^{11}/9531^{11}/841^{11}/81^{11}/17/1^6/1^4\}$  を作成する。
3.  $5f^m6d^1$  電子配置の最低状態に対し、O 殻の電子相関を考慮した core-CI と P, Q 殻の電子相関を考慮した val-CI をそれぞれ実行し、理想の core-ANO と val-ANO を作成する。
4. ステップ 1. で作成した minimal 型の CGTF を占有軌道とし、ステップ 3. で求めた理想的な core-ANO, val-ANO を相関軌道として、双方を最も良く再現するように、決められた個数および縮約パターンで最適化を行う。この際、minimal 型の CGTF は 2個もしくは3個に分割し、correlation consistent 基底の考え方に従った個数の core-ANO と val-ANO を使用する。

ただし、ステップ 4. の CGTF の個数および縮約パターンは、 ${}_{94}\text{Pu}$  原子によるテスト計算を実行し、精度とコンパクト性の観点から表 1 のように決定した。表中の縮約パターンは、各 CGTF 関数の項数を表し、冪乗は繰り返しを意味する (例えば  $1^6$  は 111111)。

表 1: CGTF の個数と縮約パターン

基底	個数	縮約パターン
DZP	[10s8p6d4f1g]	{953 <sup>2</sup> 1 <sup>6</sup> /9531 <sup>5</sup> /8421 <sup>3</sup> /821 <sup>2</sup> /2}
TZP	[12s10p8d6f3g1h]	{953 <sup>2</sup> 1 <sup>8</sup> /9531 <sup>7</sup> /841 <sup>6</sup> /821 <sup>4</sup> /1 <sup>3</sup> /2}
QZP	[13s11p10d8f4g3h1i]	{953 <sup>2</sup> 1 <sup>9</sup> /9531 <sup>8</sup> /841 <sup>8</sup> /81 <sup>7</sup> /1 <sup>4</sup> /1 <sup>3</sup> /2}

【原子計算の結果】 開発した基底関数を用いて各原子の  $5f^{n+1}6d^0$  電子配置と  $5f^n6d^1$  電子配置からできる最低状態について core-CI と val-CI 計算を行ない、得られた電子相関エネルギーと ANO による電子相関エネルギーの比較を行なった。表 2 に TZP 基底を用いた <sup>94</sup>Pu, <sup>95</sup>Am, <sup>96</sup>Cm, <sup>97</sup>Bk の計算結果を示した。表中の  $E_{\text{corr}}$  は電子相関エネルギー、再現率は ANO による電子相関エネルギーに対する比率を表わす。

表 2: TZP 基底による電子相関エネルギー

原子	電子配置	core-CI		val-CI	
		$E_{\text{corr}}$ (au)	再現率	$E_{\text{corr}}$ (au)	再現率
<sup>94</sup> Pu	$5f^66d^07s^2$ (7F)	-0.775378	97.84%	-0.216333	99.92%
	$5f^56d^17s^2$ (7K)	-0.729501	97.76%	-0.240569	99.91%
<sup>95</sup> Am	$5f^76d^07s^2$ (8S)	-0.815079	97.91%	-0.211185	99.94%
	$5f^66d^17s^2$ (8H)	-0.771843	97.85%	-0.240919	99.91%
<sup>96</sup> Cm	$5f^86d^07s^2$ (7F)	-0.881303	98.24%	-0.212650	99.95%
	$5f^76d^17s^2$ (9D)	-0.812867	98.13%	-0.238283	99.91%
<sup>97</sup> Bk	$5f^96d^07s^2$ (6H)	-0.935228	98.14%	-0.210675	99.99%
	$5f^86d^17s^2$ (8H)	-0.872718	98.06%	-0.242388	99.94%

TZP における再現率は core-CI で 98% 程度、val-CI はほぼ100%である。表には示していないが、DZP では core-CI が 94-96%、val-CI が 95-99%、QZP は core-CI、val-CI 共に99%以上の再現率があり、全般的に良好な結果を示している。また、電子配置が異なる二つの状態において core-CI や val-CI どちらの場合も再現率はほぼ等しく、この基底関数は状態間のエネルギー差を適切に記述できると期待できる。

分子系への応用計算の結果については当日会場で発表する。

#### 【参考文献】

[1] Nakajima T, Hirao K (2000) J Chem Phys 113:7786; Douglas M, Kroll NM (1974) Ann Phys 82:89; Hess BA (1986) Phys Rev A 33:3742

[2] Noro T, Sekiya M, Koga T (2012) Theor Chem Acc 131:1124; Sekiya M, Noro T, Koga T, Shimazaki T (2012) Theor Chem Acc 131:1247; Noro T, Sekiya M, Koga T (2013) Theor Chem Acc 132:1363; <http://sapporo.center.ims.ac.jp/sapporo/>