3P104 Sapporo 基底関数:Fr, Ra原子とアクチノイドの内殻電子相関と相対論効果 を考慮した縮約型基底関数の開発

(苫駒大¹, 所属なし², 室工大院工³)○関谷 雅弘¹, 野呂 武司², 古賀 俊勝³

Sapporo basis set: Segmented contraction basis sets with core-valence correlation effects for Fr, Ra, and actinoid atoms

(Tomakomai Komazawa Univ.¹, No affiliation.², Muroran Institute Tech.³)

oMasahiro Sekiya¹, Takeshi Noro², Toshikatsu Koga³

【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考 慮した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]。 昨年の分子科学討論会で、アクチノイドPa-No の12原子の基底関数の開発について報告した。本研究では、第7周期のFr, Ra, Ac, Thおよび Lr原子の基 底関数の開発を行ったので報告する。

【開発】今回作成したFr, Ra, Ac, ThおよびLr原子は基底状態の電子配置が大きく異なり、考慮すべき 電子相関も変わってくるため、基本的な開発方法の概略のみを以下に示した。各原子の開発方法の詳 細は当日報告する。

- 1. 基底状態のminimal型のHartree-Fock (HF) 基底関数を作成する。
- 2. 理想の原子自然軌道(ANO)を原子のCI計算により作成する。ただし、Fr, Ra, Ac, Lr原子はP殻 とQ殻(主量子数 n =6,7)、Th原子についてはO殻からQ殻(主量子数 n =5~7)の電子相関を考慮 した。
- 3. 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 2. で求めた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のCGTF で最適化を行う。

ステップ1.およびステップ2.において、相対論の効果は3次のDKH近似により取り込んだ。

原子	電子配置	DZP		TZP		QZP	
Fr	5f ⁰ 6d ⁰ 7s ¹ (² S)	[9s7p4d1f]	98.22%	[11s9p6d2f]	98.30%	[12s10p7d3f1g]	99.25%
Ra	$5f^{0}6d^{0}7s^{2}$ (¹ S)	[9s7p4d1f]	99.44%	[11s9p6d2f]	99.04%	[12s10p7d3f1g]	99.53%
Ac	5f ⁰ 6d ¹ 7s ² (² D)	[9s7p6d2f]	97.60%	[11s9p7d3f1g]	99.32%	[12s10p8d4f2g1h]	99.14%
Th	$5f^{0}6d^{2}7s^{2}(^{3}F)$	[10s8p6d4f1g]	94.13%	[12s10p8d6f3g1h]	98.87%	[13s11p10d8f	99.40%
	5f ¹ 6d ¹ 7s ² (³ H) [†]		95.21%		99.10%	4g3h1i]	99.52%
Lr	5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ² 7p ¹ (² P)	[9s8p6d3f]	97.86%	[11s10p8d5f1g]	99.65%	[12s11p9d6f3g1h]	99.62%
	$5f^{14}6d^{1}7s^{2}7p^{0}(^{2}D)^{\dagger}$		98.08%		99.94%		99.80%

表1:CGTFの個数とANOと比較した電子相関エネルギーの再現率

† 励起状態

【結果】各原子の基底状態と一部の励起状態にCI計算を行なって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い、その再現率を表1に示した。表から分かるように、DZP では 94-98%、 TZPが 98-99%、 QZPは99%以上の再現率がある。この結果は、昨年報告したアクチノ イドPa-No原子と同等の精度であり、電子相関を良く記述する能力を持った基底関数となっている。

【分子のテスト計算】ThO分子の¹Σ+基底状態のCCSD(T)計算を行ない、結果を表2に示した。ここ で、O原子はSapporo基底関数[2]を使い、O原子の2sと2pおよびTh原子のO殻より外側の36電子の電子 相関を考慮した。結果は良好で、特にTZPとQZP関数は実験値[3]を良く再現している。O原子の2sと2p およびTh原子のP殻とQ殻の18電子の電子相関を考慮した以前の結果[4]とCao等のEffective Core Potential(ECP)計算の結果[5]も表2に示した。考慮している電子相関が異なるので直接には比較できな いが、()内に示したCPC(counterpoise corrections)による変化は、以前の結果やCao等の結果に比べて小 さいことからも良好な基底関数となっていることが分かる。

	Re/Å	ω e/cm $^{-1}$	Do/eV				
Present							
DZP CCSD(T)	1.865 (1.874)	891 (881)	8.43 (8.34)				
TZP CCSD(T)	1.847 (1.852)	916 (911)	8.84 (8.78)				
QZP CCSD(T)	1.844 (1.846)	912 (910)	9.01 (8.98)				
Previous ^{a)}							
Med set CCSD(T)	1.846 (1.861)	921 (888)	8.79 (8.48)				
Large set CCSD(T)	1.843 (1.854)	915 (889)	9.07 (8.75)				
ECP ^{b)}							
CCSD(T)	1.839 (1.845)	898 (891)	9.16 (8.96)				
実験值 ^{c)}	1.840	896	9.00 ± 0.09				

表2:ThO分子の¹Σ⁺基底状態

()内はCPCを行った値. a)参考文献[4]. b)参考文献 [5]. c)参考文献[3].

原子および分子計算の一部は北大院理の量子化学研究室の計算機を利用しました。

【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 Acc131:1247; Noro T, Sekiya M, Koga T (2013) Theor Chem Acc 132:1363; <u>http://sapporo.center.ims.ac.jp/sapporo/</u>

[3] Huber KP, Herzberg G (1979) Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules. Van Nostrand Reinhold, New York

[4] Noro T, Sekiya M, Osanai Y, Koga T, Matsuyama H (2007) J Comput Chem 28:2511

[5] Cao X, Dolg M, Stoll H (2003) J Chem Phys 118:487