

## Cs から Ra の典型元素に対する 相対論効果を考慮した電子相関用基底関数

(北大院理, 苫駒大, 青森大, 九大院総理工, 室工大工)  
野呂武司, 関谷雅弘, ○長内有, 三好永作, 古賀俊勝

### 1. 序

重い原子を含む分子に対する理論計算において信頼性の高い結果を得るためには、電子相関とともに相対論効果を考慮する必要がある。4 成分 Dirac-Fock-Roothaan 計算や 2 成分準相対論的 Hartree-Fock (HF) 計算のための相対論効果を考慮したガウス型基底関数はいくつか報告されており、また、主な相対論効果を考慮した種々の有効内殻ポテンシャル (ECP) 法は広く用いられている。しかし、電子相関を記述するための基底関数は Xe 原子までに対してはいくつか存在するものの、より重い原子に対してはほとんどない。長内、野呂、三好は Ga-Kr, In-Xe および Tl-Rn の各原子に対して相対論的モデル内殻ポテンシャル (MCP) を通じて主な相対論効果を考慮した配置間相互作用 (CI) 計算から得られる原子自然軌道 (ANO) として電子相関用ガウス型基底関数を作成した<sup>1</sup>。本研究では、Cs から Ra の 10 個の典型元素に対して相対論効果を考慮したときに価電子の相関を適正に記述するための基底関数を作成する。ここでは、全電子計算に基づくことにより MCP の利用に由来する曖昧さを廃するとともに基底関数の有効性と経済性の観点から縮約ガウス型関数 (CGTF) を用いる。

### 2. 計算方法

電子相関用 CGTF 基底の軌道指数と縮約係数は、次のように定義される正確な自然軌道 (NO) あるいは K-軌道 (KO) からのずれ  $\Delta$  が最小となるように決定する。

$$\Delta = \sum_{k=1}^{N_f} n_k \int dr \left| \bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) - \varphi_k(\mathbf{r}) \right|^2 w(\mathbf{r}),$$

$$\bar{\varphi}_k(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^M c_{ki} \varphi_i(\mathbf{r}).$$

ここで、 $\varphi_k(\mathbf{r})$  は正確な NO あるいは KO,  $n_k$  は占有数,  $N_f$  はその個数であり、重み関数  $w(\mathbf{r})$  には  $1/r^2$  を採用した。 $\varphi_i(\mathbf{r})$  は CGTF 基底,  $M$  はその個数である。われわれはこれまでこの方法を用いて、Xe までの各原子に対して非相対論的取り扱いにより相関用基底関数を作成してきた。ここでは、相対論効果を考慮した正確な NO を求めるために、原子用 CI 計算プログラム “ATOMCI” の 1 電子積分部分に中島と平尾<sup>2</sup> による 3 次の Douglas-Kroll 近似を組み込み、各原子の基底状態に対して価電子についての 1, 2 電子励起 (SD) CI 計算を行なう。また、これまで  $\varphi_i(\mathbf{r})$  としてすべての占有軌道を考慮してきたが、ここで作成する相関用基底関数は準相対論的全電子計算ばかりでなく種々の相対論的 ECP 計算にも利用されることを配慮し、原子価軌道のみを考慮する。こうすることにより、“節”をもつ相関用基底関数が作成される。なお、アルカリ金属原子, Cs と Fr, に対しては、NO の代わりに KO を用いる。

原子の SDCI 計算には、Ba, Tl-Rn, Ra のそれぞれに対して GTF の組 (30s30p25d25f25g),

(28s28p23d20d20f), (33s29p23d20f20g) を用いた. 従って, 得られる NO は十分正確なものと考えられる. Cs と Fr の HF 軌道は (30s23p17d) および (35s28p22d18f) の組で記述し, KO の表現のために最も広がった *s*-GTF と同じ軌道指数の *p*-, *d*- および *f*-GTF を 8~10 個用いた.

Ba および Ra 原子に対しては [1*p*], [2*p*1*d*], [3*p*2*d*1*f*], Tl-Rn の各原子に対しては [1*d*], [2*d*1*f*], [3*d*2*f*1*g*] のそれぞれ 3 種の相関用基底関数を作成した. 分割縮約は, Ba と Ra に対しては (3), (21/3), (211/21/3) とし, Tl-Rn に対しては (3), (21/3), (211/21/2) とした. アルカリ金属原子については, 各方位量子数 *l* に対して正の固有値を持つ KO が 1 つしか得られないので, 相関用基底関数 [1*p*], [1*d*], [1*f*] を作成した. 用いた原始 GTF の個数はそれぞれ 3, 2 および 1 個である.

### 3. 結果

非常にコンパクトでしかも効率の良い相関用基底関数を作成することができた. 特に, ここで作成した相関用基底関数は“節”を持つので, ECP 法に適用する際, 内殻軌道との直交成分を記述するための基底関数を追加する必要がないという利点を有する. 今回の基底関数は, 同じ個数の正確な NO によって算出される相関エネルギーの 98% 以上を与える. また, MCP とともに用いた場合には, MCP 自身に対して最適化された ANO<sup>1</sup> によって得られる相関エネルギーの 99% 以上を与える. この相関用基底関数を MCP とともに用いて 2 原子分子 BiH の基底状態における分光定数を計算した. スピン-軌道相互作用を考慮した SOCI 計算で得られた分光定数は下表に示すように実験と極めて良い一致を示した.

表: スピン-軌道相互作用を考慮した分光定数<sup>a</sup>.

Method	$R_e$ (Å)	$\tilde{\nu}_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (eV)
MCP/SOCI	1.808 (+0.004)	1725 (-83)	2.31 (+0.05)
REP/CCSD (T) <sup>3</sup>	1.836 (+0.019)		2.24 (+0.08)
REP/MRSDCI <sup>4</sup>	1.832 (+0.016)	1635 (-108)	2.18 (+0.02)
AIMP/MRSDCI <sup>5</sup>	1.834 (+0.011)	1672 (-61)	2.09 (-0.01)
ECP-KDSP/CIPSO <sup>6</sup>	1.858 (+0.015)	1756 (-76)	2.14 (+0.13)
Experiment	1.808 <sup>7</sup>	1697.6 <sup>7</sup>	< 2.90 <sup>8</sup>

<sup>a</sup> ( ) 内の数値はスピン-軌道相互作用の寄与を示す.

### 参考文献

- <sup>1</sup> Y. Osanai, T. Noro and E. Miyoshi, *J. Chem. Phys.* **117**, 9623 (2002).
- <sup>2</sup> T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **113**, 7786 (2002).
- <sup>3</sup> Y. K. Han, C. Bae, S. K. Son, and Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.* **112**, 2684 (2000).
- <sup>4</sup> G. A. DiLabio and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **108**, 7527 (1998).
- <sup>5</sup> L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
- <sup>6</sup> M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, and P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* **74**, 1265 (1991).
- <sup>7</sup> A. M. R. P. Bopegedera, C. R. Brazier, and P. F. Bernath, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 301 (1989).
- <sup>8</sup> K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979) Vol. 4.