

(苫駒大、北大院理、青森大、九大院総理工、室工大工)

○ 関谷雅弘、野呂武司、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。現在のところ、4 成分 Dirac-Fock-Roothaan 計算や 2 成分準相対論的 Hartree-Fock(HF) 計算による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いる。しかし、電子相関を記述するためのコンパクトで使いやすい基底関数は、Xe 原子以降の重い原子に対してはほとんどない。

我々は、今までに He から Xe に対して電子相関を記述するための基底関数、並びに相対論効果を考慮した電子相関を記述するための基底関数を Cs, Ba, Fr と Ra, Hf から Rn に対して作成した [1]。それらの基底関数は、自然軌道 (NO) が電子相関を記述する軌道として優れていることを利用し、しかも使いやすくコンパクトという特徴を保持するために少数項からなる縮約を用いて作成した。また、計算量の観点から、Dunning[2] のように CI 計算による最適化は避け、1-2 電子励起 CI(Configuration-Interaction) を行って NO を求め、その NO からのずれが最小になるように縮約ガウス型関数 (CGTF) を最適化するという手法をとった。

本研究では、同様の手法により、Ce から Yb のランタノイド原子に対して、相対論効果を考慮した電子相関を適正に記述するための基底関数を作成した。ここでは、原子価電子の電子相関用基底関数に加えて、ランタノイド原子の特徴を示す 4f 電子の電子相関を記述するための基底関数、さらにはイオンや分子で重要となる 5d 軌道 (通常原子では非占有軌道) のための基底関数も合わせて作成した。また、Effective Core Potential (ECP) に使用するため、内側の 4d 軌道と直交性を考慮した 5d 軌道の基底関数も別途作成した。Lu の原子価電子の基底関数は以前に作成したので、Lu 原子は 4f 電子の電子相関を記述するための基底関数のみを作成した。

2 計算方法

電子相関用 CGTF 基底の軌道指数と縮約係数は、電子相関を適切に記述する NO からのずれ Δ が最小になるように次式から決定する。

表 1 CGTF 基底関数とその展開項数

4f 電子用	
1f1g	(f3/g3)
1d2f2g1h	(d3/f22/g21/h2) ^a
1p2d3f3g2h	(p2/d21/f211/g111/h11) ^a
価電子用	
1p1d	(p3/d3)
2p2d1f	(p21/d31/f3)
2p2d2f1g	(p21/d31/f21/g2)

^aLu は、d3 の代わりに d4、d21 の代わりに d22 を用いた。

$$\Delta = \sum_{k=1}^N n_k \int d\vec{r} |\lambda_k(\vec{r}) - \psi_k(\vec{r})|^2 w(\vec{r}) \quad (1)$$

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{i=1}^M C_i \chi_i(\vec{r}). \quad (2)$$

ここで、 $\lambda_k(\vec{r})$ は NO、 n_k は占有数、 N はその個数である。重み関数 $w(\vec{r})$ には $1/r^2$ を採用した。 $\chi_i(\vec{r})$ は、決めるべき CGTF 基底関数であり、 M はその個数である。

本研究では、4f 電子を含む系では 1-2 電子励起 CI の計算量が膨大になることを考慮し、電子相関を適切に記述する NO を決めるために、通常の 1-2 電子励起 CI 計算の代わりに限定した電子対のみを考慮し

表2 Ce の電子相関エネルギー (in hartrees)

	This Work	高精度の NO	(%)
4f 電子対 ^a			
1f1g	-.00585	-.00595	(98.31)
1d2f2g1h	-.00754	-.00772	(97.68)
1p2d3f3g2h	-.00769	-.00787	(97.64)
6s 電子対 ^a			
1s1p1d ^b	-.02437	-.02441	(99.85)
5d 電子対 ^c			
1s2p2d1f ^b	-.00313	-.00335	(93.56)
1s2p2d2f1g ^b	-.00448	-.00473	(94.78)

^a 電子配置は $6s^2 4f^2 {}^3H$ 、HF エネルギーは-8856.40913.^b s 型の基底関数は作成していないので、1 個の高精度 s 型 NO を使用.^c 電子配置は $5d^2 4f^1 {}^4I$ 、HF エネルギーは-8856.29315.

Douglas-Kroll 近似を使い、相対論効果を取り込んだ。

上記の CI 計算により得られた 3 組の NO を二つに分類した。一方は、1 によって得られた主に 4f 電子の電子相関を記述する NO(4f 電子用) と、他方は、2 と 3 の CI 計算によって得られた価電子の電子相関を記述するための NO(価電子用) である。Gd 原子でいくつかのテスト計算を行って電子相関エネルギーの寄与を見積もり、その結果から表 1 に示した展開項数と基底関数の組を決めた。また、5d 軌道の基底関数は、全電子計算用に 1 項展開の GTF 関数、ECP 計算用に 5 項展開の CGTF 関数を HF 軌道とのずれが最小になるように決定した。

3 結果と考察

Ce の結果を表 2 に示した。今回の内殻 4f 電子のための基底関数は、同じ個数の高精度の NO によって算出される相関エネルギーの 97.5%以上を与える。また、価電子の電子相関用基底関数は、6s 電子の電子相関エネルギーのほぼ 99%以上を与え、5d 電子対の電子相関エネルギーは、同じ個数の高精度の NO の 94%程度である。その他の原子に関してもほぼ同様の結果が得られた。5d の電子相関の記述が他に比べて若干悪いように見える。しかしながら、Ce 原子の $4f^2$ 、 $5d^2$ と $6s^2$ の電子対の相関エネルギーで比較すると、高精度の NO と対応する個数の CGTF 基底によって得られた相関エネルギーの差は、いずれも 0.0003au 以下となっている。このことから、今回作成した CGTF 基底関数は、どの電子対の相関エネルギーに対しても同程度の精度を実現していると期待できる。

以上をまとめると、ランタノイド原子全体を通じて、コンパクトでしかも効率の良い相関用 CGTF 基底関数を作成することができた。しかも、4f 電子用と価電子用を独立に決定したので、利用者の目的に合わせて自由に組み合わせることができる。その結果、より柔軟な理論計算の設計が可能となる。

この相関用基底関数を用いた分子計算の結果は当日会場で発表する。

た次の 3 つの CI 計算を独立に行い、3 組の NO を作成した。

1. 中性原子 ($4f^n 6s^2$) に対する 4f 電子の電子相関のみを考慮した CI 計算
2. 中性原子 ($4f^n 6s^2$) に対する 6s 電子対の電子相関のみを考慮した CI 計算
3. 一価正イオン ($4f^{n-1} 5d^2$) に対する 5d 電子対の電子相関のみを考慮した CI 計算

原子の基底関数は Huzinaga[3] の Well-tempered 関数を拡張し、Ce から Tb に対しては ($30s26p23d16f10g10h$)、Dy から Yb は ($29s25p22d15f9g9h$)、Lu は ($28s24p21d14f9g9h$) を使用した。また、1 電子積分に中島と平尾 [4] による 3 次の

参考文献

- [1] T. Noro, M. Sekiya, and T. Koga, Theor. Chem. Acc. **98**, 25 (1997). その他の文献と基底関数は <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/qc/basis/>
- [2] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [3] S. Huzinaga and B. Miguel, Chem. Phys. Lett. **175**, 289 (1990); S. Huzinaga and M. Klobukowski, *ibid.* **212**, 260 (1993).
- [4] T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. **116**, 8270 (2002).