

### 3P053 s ブロック元素の新しいモデル内殻ポテンシャルとその応用

(九大院・総理工<sup>1</sup>, アルバータ大<sup>2</sup>) ○安島英孝<sup>1</sup>, 森 寛敏<sup>1</sup>, 塚本晋也<sup>1</sup>,  
峰 雅紀<sup>1</sup>, Mariusz Klobukowski<sup>2</sup>, 三好 永作<sup>1</sup>

【はじめに】われわれはこれまでモデル内殻ポテンシャル(MCP)をラジウムまでのすべての原子について開発してきた。MCP 法は、他の有効内殻ポテンシャル(ECP)法と大きく異なり、原子価軌道に自然に節を持たせることができ、そのため相関エネルギーを精度よく計算できることを特徴とする。それらの中で、s ブロックの元素に対しては、Li, Be を除いて $(n-1)p$   $ns$  電子のみをあらわに考慮した MCP を作成してきた。しかし、これらの MCP では内殻電子の電子相関を考慮しなければ十分な精度の計算結果が得られないような場合には対応し切れない。例えば、NaH 分子の全電子計算では、表 1 で明らかなように 2 個の最外殻の  $3s$  電子の電子相関のみを考えた(cc-pVTZ による 2 電子相関の計算)では平衡核間距離が  $0.04\text{\AA}$  も実測値よりも長く、この差は  $2s$   $2p$  電子の電子相関を考慮すること(cc-pCVTZ および cc-pCVQZ による 10 電子相関の計算)で解消する。今回このような精密な取り扱いに堪えるような、 $(n-1)s$ ,  $(n-1)p$ ,  $ns$  電子のすべてをあらわに考えた新しい相対論的 MCP を作成した。開発した MCP のパフォーマンスを、原子やイオン、分子への応用例を示しながら明らかにする。

表 1. NaH 分子の全電子計算によるスペクトル定数

Method	(#elec corr.)	$R_e(\text{\AA})$	$w_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
CCSD/cc-pVTZ	(2)	1.924	1134.7	1.906
CCSD/cc-pCVTZ	(10)	1.897	1162.3	1.903
CCSD(T)/cc-pCVTZ	(10)	1.895	1161.3	1.911
CCSD/cc-pCVQZ	(10)	1.893	1167.8	1.929
CCSD(T)/cc-pCVQZ	(10)	1.891	1167.2	1.939
Obs.		1.887	1172.2	1.95

【MCP の開発】アルカリ金属原子(Na, K, Rb, Cs, Fr)およびアルカリ土類金属原子(Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)に対して $(n-1)s$   $(n-1)p$   $ns$  電子のすべてをあらわに扱い、その他の電子からの効果を spsmcp で置き換える。アルカリ金属原子では 10 個の電子を、アルカリ土類金属原子では 11 個の電子をあらわに取り扱うことになる。原子における spsmcp は、次式(1)~(3)で与えられる。

$$\hat{H}_{MCP}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}_{MCP}(i) + \sum_{i>j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$\hat{h}_{MCP}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + V_{MCP}(r_i) + \sum_c B_c |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (2)$$

$$V_{MCP}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[ 1 + \sum_{I=1}^{nI} A_I \exp(-\alpha_I r^2) + \sum_{J=1}^{nJ} A_J r \exp(-\alpha_J r^2) \right], \quad (3)$$

(2)式の第3項のシフト演算子は内殻軌道についてはしり  $B_c = -2\varepsilon_c$  と取った ( $\varepsilon_c$ : 内殻軌道エネルギー). (3)式のパラメーター  $\{A_i, \alpha_i, A_j, \alpha_j\}$  は,  $(n-1)s$  と  $(n-1)p$ ,  $ns$  の軌道エネルギー  $\varepsilon_i^{MCP}$  と軌道  $R_i^{MCP}(r)$  が Cowan&Griffin の相対論的 Hartree-Fock (QRHF) 計算の結果となるべく一致するように次の量を最小化して決める.

$$\Delta = \sum_{i=1}^{N_i} w_i |\varepsilon_i^{ref} - \varepsilon_i^{MCP}| + \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{k=1}^K W_i [r_k R_i^{ref}(r_k) - r_k R_i^{MCP}(r_k)]^2 \quad (4)$$

### 【spsMCP の応用計算】

作成した spsMCP による Na 原子のイオン化ポテンシャルを全電子(AE)計算のものと表2で比較している. VTZ および VQZ については AE 計算では cc-pVTZ および cc-pVQZ を使用し, MCP 計算では前回の分極関数[1]を使用している. また, 内殻電子の分極関数については MCP 計算では cc-pCVTZ および cc-pCVQZ から取ってきた. どの計算レベルでもコンパクトな計算にもかかわらず AE 計算の精度を再現していることが分かる. また, CVQZ のレベルでは実測値と 0.02 eV の範囲で一致している.

表2. Na 原子のイオン化ポテンシャル(eV)

Method	(#elec corr.)	spsMCP	AE
SCF/VTZ		4.957	4.952
SCF/VQZ		4.965	4.951
SCF/CVTZ		4.967	4.952
CCSD/CVTZ	(7)	5.069	5.077
CCSD(T)/CVTZ	(7)	5.074	5.083
SCF/CVQZ		4.971	4.951
CCSD/CVQZ	(7)	5.109	5.102
CCSD(T)/CVQZ	(7)	5.117	5.111
Obs.		5.139	

表3に sps-MCP による NaH 分子のスペクトル定数を実測値とともに示す. cc-pCVTZ 基底関数を使った AE 計算をほぼ再現していることが分かる. 開発したすべての原子の IP や Na<sub>2</sub> 分子の励起状態への応用などを含む他の計算例は当日報告する.

表3. sps-MCP による NaH 分子のスペクトル定数

Method	(#elec corr.)	$R_e(\text{\AA})$	$w_e(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$
CCSD/spsMCP-VTZ	(2)	1.908	1139	1.898
CCSD/spsMCP-CVTZ	(10)	1.896	1140.0	1.912
CCSD(T)/spsMCP-CVTZ	(10)	1.896	1139.6	1.916
Obs.		1.887	1172.2	1.95

[1] E.Miyoshi, H.Mori, R.Hirayama, Y.Osanai, T.Noro, H.Honda, M.Klobukowski, JCP, **122**, 074104 (2005).