

## Th から Lr のアクチノイド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

(苦駒大<sup>1</sup>、北大院理<sup>2</sup>、青森大<sup>3</sup>、室工大工<sup>4</sup>、九大院総理工<sup>5</sup>)

関谷雅弘<sup>1</sup>、野呂武司<sup>2</sup>、長内有<sup>3</sup>、古賀俊勝<sup>4</sup>、松山 永<sup>4</sup>、三好永作<sup>5</sup>

### 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。アクチノイド原子に関しては、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、および General 縮約型の電子相関を考慮した基底関数 [1] が報告されている。しかし、上記の基底関数は、縮約なしの使用もしくは多くのガウス型関数を縮約した General 縮約の形式で使用するため、必ずしも使い勝手の良い基底関数とはいえない。

我々は、今までに  ${}^2\text{He}$  から  ${}^{54}\text{Xe}$  に対して電子相関を記述するための基底関数、並びに  ${}^{57}\text{La}$  を除く  ${}^{55}\text{Cs}$  から  ${}^{86}\text{Rn}$  に対して、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作成した [2]。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[3] のような CI (Configuration-Interaction) 計算による最適化は避け、1-2 電子励起 CI (SDCI) 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取った。

本研究では、同様の手法により、 ${}^{90}\text{Th}$  から  ${}^{103}\text{Lr}$  のアクチ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、(5*f*,6*d*,7*s*) 電子の電子相関用基底関数に加えて、イオンや分子で重要となる 6*d* 軌道 (一部のアクチノイド原子の基底状態では非占有軌道) の CGTF も合わせて作成した。

### 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  $\Delta$  が最小になるように次式から決定する。

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

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

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。

表 1 CGTF 基底関数とその展開項数

| CGTFs         | Reference NOs |                           | Occupied orbitals       | Contraction pattern |
|---------------|---------------|---------------------------|-------------------------|---------------------|
|               | 5 <i>f</i>    | 6 <i>d</i> and 7 <i>s</i> |                         |                     |
| [2 <i>p</i> ] | $p_1$         | $p_1$                     | 6 <i>p</i>              | { <i>p</i> 21}      |
| [2 <i>d</i> ] | $d_1$         | $d_1$                     | 5 <i>d</i> , 6 <i>d</i> | { <i>d</i> 31}      |
| [2 <i>f</i> ] | $f_1, f_2$    |                           | 4 <i>f</i> , 5 <i>f</i> | { <i>f</i> 22}      |
| [3 <i>f</i> ] | $f_1, f_2$    | $f_1$                     | 4 <i>f</i> , 5 <i>f</i> | { <i>f</i> 3}       |
| [1 <i>g</i> ] | $g_1$         |                           |                         | { <i>g</i> 3}       |
| [2 <i>g</i> ] | $g_1, g_2$    |                           |                         | { <i>g</i> 21}      |
| [1 <i>h</i> ] | $h_1$         |                           |                         | { <i>h</i> 2}       |

本研究では、 $5f^{n-1}6d^17s^2$  電子配置に対し、5*f* 電子の相関を考慮した SDCI 計算と (6*d*,7*s*) 電子の相関を考慮した SDCI 計算を独立に行い、二組の NO を作成した。CI 計算の基底関数は、古賀ら [4] の (28*s*21*p*15*d*(18*d*)13*f*) を拡張した (29*s*26*p*19*d*15*f*8*g*8*h*) GTF を使用した。1 電子積分は中島と平尾 [5] に

よる 3 次の Douglas-Kroll 近似を使って相対論効果を取り込んだ。得られた二組の NO を使って、表 1 に示した展開項数で CGTF を作成した。表 1 の展開項数と基底関数の組は、 ${}_{96}\text{Cm}$  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、その結果から決定した。6d 電子の基底関数の展開項数も、 ${}_{96}\text{Cm}$  原子でテストを行い 2 項展開の CGTF を選択、決定した。

最後に、電子相関用基底関数と 6d 電子用の基底関数を組み合わせ、 $\{p21/d312/f22\}$  (*Small set*)、 $\{p21/d312/f22/g3\}$  (*Medium set*) と  $\{p21/d312/f211/g21/h2\}$  (*Large set*) という 3 種の推奨基底関数の組を作成した。

表 2  ${}_{96}\text{Cm}$  の電子相関エネルギー (hartree)

|            | <i>Small set</i> |          | <i>Medium set</i> |          | <i>Large set</i> |          |
|------------|------------------|----------|-------------------|----------|------------------|----------|
| 5f 電子      | -0.044573        | (99.48%) | -0.115994         | (99.20%) | -0.126642        | (98.73%) |
| 6d と 7s 電子 | -0.037818        | (99.56%) | -0.037869         | (99.53%) | -0.039539        | (99.70%) |

( ) 内は同じ個数の高精度の NO による相関エネルギーとの相対比

### 3 結果と考察

${}_{96}\text{Cm}$  の結果を表 2 に示した。 ${}_{96}\text{Cm}$  原子では、全ての推奨基底関数が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 98.7% 以上を与えた。その他の  ${}_{90}\text{Th}$  から  ${}_{103}\text{Lr}$  のアクチノイド原子に対してもほぼ同程度の電子相関の記述能力があった。また、作成した  $d$  関数の  $\{d312\}$  は、 ${}_{90}\text{Th}$  から  ${}_{103}\text{Lr}$  のアクチノイド原子に対して、0.0016 hartree 以内の誤差で  $5f^{n-1}6d^17s^2$  の HF エネルギーを再現した。

次に、*Large set* の電子相関の記述能力を検証するため、 ${}_{92}\text{U}$ 、 ${}_{94}\text{Pu}$  と  ${}_{96}\text{Cm}$  の  $6d \rightarrow 5f$  遷移エネルギーを計算した。結果を表 3 に示した。 $(5f,6d,7s)$  の電子相関を考慮しても、遷移エネルギーは実験値と 0.7 から 1 eV 程度の差がある。 $6s,6p$  の内殻電子の電子相関を考慮すると、0.5eV 以上の大きな改善が見られた。しかし CI の結果は、多電子励起が取り込まれないので、実験値との差はかなり大きい。 $5d$  電子の電子相関も考慮した CCSD (coupled-cluster singles and doubles) の結果は、 $5f^n6d^07s^2$  電子配置のエネルギーが約 1.5eV 低下し、実験値と極めて良い一致が得られた。以上の結果は、今回作成した *Large set* が  $(5f,6d,7s)$  電子、およびそれとほぼ同じ領域に存在する  $6s$ 、 $6p$  や  $5d$  電子の電子相関も適切に記述できることを示している。

この相関用基底関数を用いた ThO 分子の計算結果は当日会場で発表する。

表 3  $6d \rightarrow 5f$  遷移エネルギー (eV)

| Atom/Method        | Correlated electrons |             |          |        |
|--------------------|----------------------|-------------|----------|--------|
|                    | $(5f,6d,7s)$         | + $(6s,6p)$ | + $(5d)$ |        |
| ${}_{92}\text{U}$  | CI                   | 1.630       | 1.052    | 1.009  |
|                    | CCSD                 | 1.526       | 0.842    | 0.695  |
|                    | Exptl. <sup>1</sup>  |             |          | 0.58   |
| ${}_{94}\text{Pu}$ | CI                   | -0.231      | -0.717   | -0.642 |
|                    | CCSD                 | -0.316      | -0.924   | -1.085 |
|                    | Exptl. <sup>1</sup>  |             |          | -1.06  |
| ${}_{96}\text{Cm}$ | CI                   | 1.482       | 0.900    | 0.914  |
|                    | CCSD                 | 1.303       | 0.518    | 0.349  |
|                    | Exptl. <sup>1</sup>  |             |          | 0.39   |

1.Ref. [6].

### 参考文献

- [1] X. Cao, M. Dolg, and H. Stoll, J. Chem. Phys. **118**, 487 (2003); B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, Chem. Phys. Lett. **409**, 295 (2005).
- [2] 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/sapporo/>
- [3] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [4] T. Koga, H. Tatewaki, and T. Shimazaki, Chem. Phys. Lett. **328**, 473 (2000).
- [5] T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. **116**, 8270 (2002).
- [6] J. Sansonetti, W. Martin, and S. Young, Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data (version 1.00).[Online] <http://physics.nist.gov/Handbook>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2003.