

2P038 アクチニド元素に対する相対論的モデル内殻ポテンシャルの開発

(九大院・総理工¹, CREST², 北大院・理³)

○三好永作^{1,2}, 森寛敏¹, 塚本晋也¹, 峰雅紀¹, 野呂武司³

【はじめに】

われわれは、過去十数年にわたってラジウムまでの元素に対してモデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential, MCP) を開発してきた[1-5]. MCP の特徴はシフト演算子を使用することで、節構造を持つ原子価軌道が自然に導入できる点にある. 節構造を持つことで原子価電子の振る舞いを正確に記述することが出来る. 特に、重なり分布間の電子反発を正しく記述でき、そのため電子相関を全電子的取り扱いと同程度に正確に取り扱いことが出来る. 今回は、アクチニド元素に対する MCP の開発を行う.

【計算方法】

MCP 法において原子ハミルトニアンは次式で与えられる.

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

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

$$V^{MCP}(r) = -\frac{Z - N_c}{r} \left[1 + \sum_{I=1}^{n_I} A_I e^{-\alpha_I r^2} + \sum_{J=1}^{n_J} A_J e^{-\alpha_J r^2} \right] \quad (3)$$

ここで Z は原子番号, N_c および N_v は MCP で置き換える内殻電子数および露に取り扱う原子価電子数である. $\{A_I, a_I; A_J, a_J\}$ および $\{B_c\}$ ($c=1s, 2s, 2p, \dots$) は MCP のパラメータであり, $\{n_I, n_J\}$ は今回 $\{4, 4\}$ とした. また, $\{y_c\}$ ($c=1s, 2s, 2p, \dots$) は内殻軌道を表し, $\{B_c\}$ は $B_c = -2\varepsilon_c$ としている. (2)式の第3項はシフト演算子であり, この項のために次式の MCP 法における Fock 類似方程式において (内殻電子を取り扱わない取り扱いで) 節構造を持つ原子価軌道が最低固有値に対応する軌道として現れてくる.

$$\hat{h}^{MCP}(\mathbf{r})\phi_i^{MCP}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{MCP}\phi_i^{MCP}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

MCP パラメータ $\{A_I, a_I; A_J, a_J\}$ は, (4)式で与えられる原子価軌道の固有値と固有函数が参照となるものに成る可く似るように決められる. しかし, これらのパラメータは非線形であるために, 最適値を探すのは容易ではない. 参照となる固有値と固有函数として, これまでと同様に Cowan-Griffin の擬相対論的 Hartree-Fock (QRHF)を採用する. その上で次式を最小化するように MCP パラメータを決定する.

$$\Delta = \sum_{i=1}^{N_v} \left[\omega_i \left| \varepsilon_i^{QRHF} - \varepsilon_i^{MCP} \right| + W_i \sum_{k=1} \left| r_k R_i^{QRHF}(r_k) - r_k R_i^{MCP}(r_k) \right|^2 \right] \quad (5)$$

ω_i および W_i は重みであり R_i は原子価軌道の動径成分である. 一度 MCP パラメータが決ま

れば、その MCP を使って次の分子ハミルトニアンによって分子計算を行うことが出来る。

$$\hat{H}_{mol}^{MCP}(1,2,\dots,N_v) = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{h}^{MCP}(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{(Z_A - N_{A,c})(Z_B - N_{B,c})}{R_{AB}} \quad (6)$$

$$\hat{h}^{MCP}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_A \left[V_{A,MCP}(r_{Ai}) + \sum_c B_{A,c} |\psi_{A,c}\rangle \langle \psi_{A,c}| \right] \quad (7)$$

アクチノイド元素の MCP を作るにあたって露に考慮する電子は(5d), 5f, 6s, 6p, 6d, 7s 軌道を占有するものとした。

【計算結果および議論】

Pa 元素について MCP の 5f, 6p および 7s 軌道 (点線) と参照とした QRHF の対応する軌道 (実線) を図 1 に示す。MCP の軌道はほぼ QRHF 軌道を再現していることが分かる。

また、開発した MCP を使って ThO 分子の分光定数を計算した結果を表 1 に示す。比較として野呂らによる DK3 による全電子計算と Cao らの値をのせている。全電子計算やスモールコアの Cao らの計算に比べてコンパクトなセットであるにも関わらずよい結果を示している。

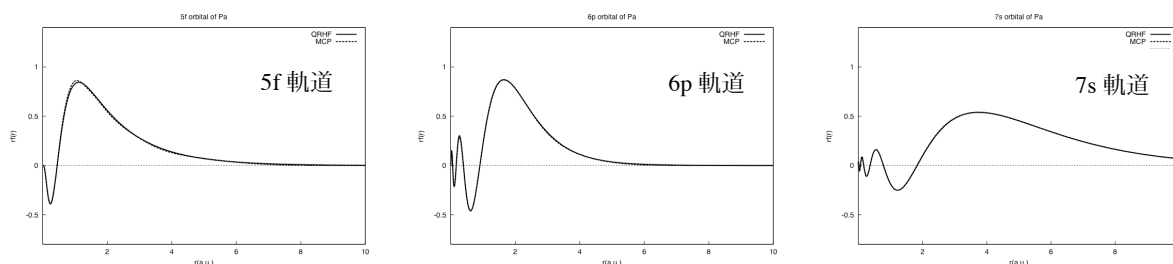


図 1. Pa 原子の 5f, 6p および 7s 軌道についての MCP と QRHF の比較

表 1. ThO 分子のスペクトル定数に対する計算結果

Method	$R_c(\text{Å})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$D_0(\text{eV})$
全電子計算			
Noro <i>et al.</i> ^{a)}	with Th: [8s7p6d4f1g] and O: [4s3p2d1f]		
CCSD(T)	1.846	921	8.79
有効内殻ポテンシャル計算			
Present MCP 計算	with Th: [5s4p4d3f1g] and O: [4s4p2d1f]		
CCSD(T)	1.837	930	8.85
Cao <i>et al.</i> ^{b)}	with Th: [6s6p5d4f3g] and O: [6s5p4d3f2g]		
CCSD(T)	1.839	891	9.16
Exptl.	1.840	896	9.00, 8.87, 8.79

a) Ref [6] b) Ref [7]

【参考文献】

- [1] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Comput. Chem.* **8**, 226-255 (1987), *ibid* **8**, 256-264 (1987).
- [2] Y. Sakai, E. Miyoshi, M. Klobukowski, and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **19**, 8084-8092 (1997).
- [3] E. Miyoshi, Y. Sakai, K. Tanaka, and M. Masamura, *THEOCHEM*, **451**, 73-79 (1998).
- [4] Y. Sakai, E. Miyoshi, and H. Tatewaki, *THEOCHEM*, **451**, 143-150 (1998).
- [5] E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama, Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **122**, 074104-1-8 (2005).
- [6] T. Noro ほか, 私信.
- [7] Cao *et al.* *J. Chem. Phys.* **118**, 487 (2003).