

Koopmans の定理と時間反転対称性を同時に考慮した 相対論的開殻 Hartree-Fock 法

○中村 亮太¹、中野 匡彦¹、清野 淳司²、中井 浩巳¹⁻⁴

¹早稲田大学先進理工学研究科化学・生命化学専攻 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京都大学 ESICB (〒615-8520 京都市西京区京都大学桂)

【緒言】スピン軌道 (SO) 相互作用は電子のスピン角運動量と軌道角運動量の相互作用であり、様々な化学種の分光的・磁氣的性質などに大きく寄与する。SO 相互作用を考慮した信頼性の高い量子化学計算を行うためには、ハミルトニアン中に SO 相互作用演算子を露わに含んだ相対論的量子化学理論が必要となる。この理論の下で開殻系を扱う際、波動関数に対してスピンに関する制限を課さない一般化 Hartree-Fock (GHF) 法がよく用いられる。しかし GHF 法はスピンに関する自由度が高いため、自己無撞着場 (SCF) 計算の収束性が悪いことなど、実用上の問題を多数有する。そこで当研究室では、非相対論におけるスピン制限に対応する時間反転対称性を利用し、SO 相互作用を考慮可能な開殻波動関数理論として Kramers 非制限 Hartree-Fock (KUHF) 法を開発してきた[1]。本研究では KUHF 法を拡張することで、閉殻軌道部分を縮退させるよう制限をかけた Kramers 制限開殻 Hartree-Fock (KROHF) 法を提案する。KROHF 法では非相対論的制限開殻 Hartree-Fock (ROHF) 法と同様に、一般に非物理的な軌道エネルギーを与えることが問題となる。そこで Plakhtin らによる ROHF 法の手続き[2]を用いて、Koopmans の定理を満たすよう定式化を行った。

【理論】KROHF 法における Fock 演算子は式(1)で定義される。ここで、 $\hat{F}^\sigma, \hat{F}^\sigma$ は KUHF 法における Fock 演算子であり、UHF 法における α/β スピンに対する Fock 演算子に対応する。

$$\hat{F}^{\text{KROHF}} = \begin{pmatrix} a^{\text{CC}}\hat{F}^\sigma + b^{\text{CC}}\hat{F}^\sigma & \hat{F}^\sigma & (\hat{F}^\sigma + \hat{F}^\sigma)/2 \\ \hat{F}^\sigma & a^{\text{OO}}\hat{F}^\sigma + b^{\text{OO}}\hat{F}^\sigma & \hat{F}^\sigma \\ (\hat{F}^\sigma + \hat{F}^\sigma)/2 & \hat{F}^\sigma & a^{\text{VV}}\hat{F}^\sigma + b^{\text{VV}}\hat{F}^\sigma \end{pmatrix} \quad (1)$$

また、 a および b は任意のパラメータであり、軌道エネルギーはこれらに依存する。そこで、ROHF 法と同様に、式(1)から求められる占有軌道エネルギーの表現が軌道緩和の考慮しないイオン化ポテンシャル (IP) に、仮想軌道エネルギーの表現が電子親和力になるよう条件を課す。その結果、Koopmans の定理を満たすパラメータ (KT) は $a^{\text{CC}} = b^{\text{OO}} = b^{\text{VV}} = 0$ 、 $a^{\text{OO}} = a^{\text{VV}} = b^{\text{CC}} = 1$ と導出される。

【結果と考察】Figure 1 に、H 原子から Rn 原子までの、軌道エネルギーから算出した IP とその実験値との相関を示す。ここでは、無限次 Douglas-Kroll-Hess ハミルトニアン[3]を用い、ROHF 法でよく用いられる Guest および Saunders によるパラメータ $a = b = 1/2$ (GS) [4]と比較した。この結果、GS では多くの元素で実験値の傾向が再現されず、非物理的な軌道エネルギーを与えることがわかる。一方、KT では実験値の傾向を定性的に再現し、Koopmans の定理の成立が示唆される。KROHF 法における SO 相互作用の記述の妥当性に関する詳細は当日議論する。

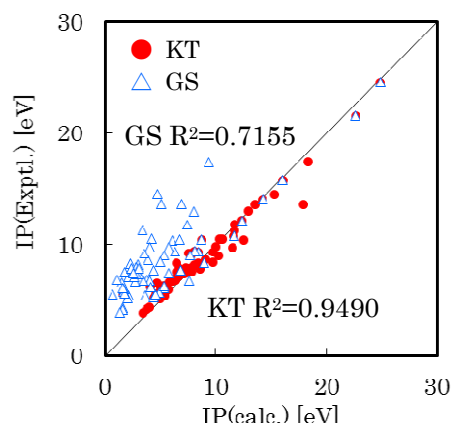


Figure 1. Correlation between calculational and experimental values [5] of first ionization potentials (IPs) for atoms (H-Rn).

参考文献

[1] 中野匡彦, 清野淳司, 中井浩巳, “時間反転対称性を利用した新規相対論的開殻 Hartree-Fock 法の開発: KUHF 法”, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学 (2015). [2] B. N. Plakhtin, E. V. Gerelik, and N. N. Breslavskaya, *J. Chem. Phys.*, **125**, 204110 (2006). [3] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696 (2002). [4] M. F. Guest and V. R. Saunders, *Mol. Phys.*, **28**, 819 (1974). [5] “NIST Atomic Spectra Database”, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.