

相対論的 Elongation 法による 重原子を含む大規模一次元系の物性計算

(九大院・総理工¹, JST-CREST²) ○吉澤輝高¹, Gu Feng Long¹, 青木百合子^{1,2}

【序】計算機の発展に伴い、高精度な量子化学計算が可能な系が次第に大きくなってきているが、化学的に興味深い大規模系を扱う段階に達したとは言い難い。一方、大規模系を取り扱うための計算法もこれまでいくつも提案されている。1991年に今村らにより提案された Elongation 法もその大規模計算法の1つである。Elongation 法では、領域局在分子軌道(RLMO)を利用することにより、Fock 行列の次元を下げ計算効率を高めているが、2004年に今までよりも高速に RLMO を得る方法が Gu らにより開発されたことによって、Elongation 法の計算効率は格段に向上した。また、最近では Local MP2 法との結合も完成し、さらに1次元大規模系だけでなく、3次元系への適用も可能となった。本研究では、このような発展を遂げている Elongation 法と相対論効果を正確に見積もることのできる3次 Douglas-Kroll-Hess (DKH3)法を組合せ、重原子を含む大規模一次元系の分極率 α と超分極率 β を計算し、今回の計算法の基底関数依存性、計算の効率性、および物性値における鎖長依存性と相対論効果を検討する。

【理論】Elongation 法と DKH3 法の結合は以下の手順によって可能となる。Elongation 法では、まず出発クラスターの正準分子軌道(CMO)を2つ RLMO (凍結領域 A, 活性領域 B) に分割する。次に、領域 B の端にモノマー M を付加し、領域 B の RLMO とモノマー M の CMO の相互作用を考える。次に、得られた領域 B+M の CMO を再び2つの RLMO (凍結領域 A', 活性領域 B') に分割し、同様な操作を繰り返す。最後に、得られた全領域の RLMO から高分子鎖の全電子エネルギーを計算する。

Elongation 法の本質的部分を数式で表すと次のようになる。まず、領域 A+B+M の Hartree-Fock (HF)方程式

$$(1) \quad \mathbf{F}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M}) = \mathbf{S}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M})\boldsymbol{\epsilon}_{\text{CMO}}^{\text{CMO}}$$

にユニタリ変換

$$(2) \quad \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M}) = \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{A+B+M})$$

を代入し、領域 A 部分を分離することにより、領域 B+M の HF 方程式(3)を得る。

$$(3) \quad \begin{aligned} & \left[\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}\dagger}(\text{B+M})\mathbf{F}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{B+M}) \right] \mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M}) \\ & = \left[\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}\dagger}(\text{B+M})\mathbf{S}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})\mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{B+M}) \right] \mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M})\boldsymbol{\epsilon}_{\text{CMO}}^{\text{CMO}} \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{F}_{\text{AO}}^{\text{AO}}(\text{A+B+M})$ は通常の Fock 行列であり、その成分は次のように書ける。

$$(4) \quad F_{\mu\nu}(\text{A+B+M}) = H_{\mu\nu}(\text{A+B+M}) + \sum_{\lambda=1}^{\text{All}} \sum_{\sigma=1}^{\text{All}} P_{\lambda\sigma}(\text{A+B+M}) \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

ここで、非相対論的1電子行列 $H_{\mu\nu}(\text{A+B+M})$ を DHK3 の相対論的1電子行列(5)に変える。

$$(5) \quad H_{\mu\nu}^{\text{DK3}}(\text{A+B+M}) = \sum_{p,k} \langle \chi_{\mu} | p \rangle \langle p | h_{+}^{\text{DK3}} | k \rangle \langle k | \chi_{\nu} \rangle$$

$$(6) \quad h_+^{\text{DK3}} = e - c^2 + V_{\text{eff}} - \frac{1}{2} [W_1, [W_1, e]_+]_+ + \frac{1}{2} [W_1, [W_1, V_{\text{eff}}]_+]_+$$

ここで、 c は光速、 V_{ext} は核のクーロンポテンシャル、

$$e = c(p^2 + c^2)^{1/2}, \quad V_{\text{eff}} = A[V_{\text{ext}} + \mathbf{R}V_{\text{ext}}\mathbf{R}]A, \quad A = \left(\frac{e+c^2}{2e}\right)^{1/2}, \quad \mathbf{R} = \frac{c\mathbf{p}}{e+c^2}, \quad W_1e + eW_1 = A(\mathbf{R}V_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}\mathbf{R})A$$

であり、 $|p\rangle$ と $|k\rangle$ は運動量 2 乗演算子 p^2 の固有関数である。(本研究では spin-orbit (SO) 相互作用のようなスピン依存項は考えない。)

方程式(3)を繰り返し解くことにより得られた $\mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M})$ を用いて、最終的に領域 B+M の CMO

$$(7) \quad \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M}) = \mathbf{C}_{\text{AO}}^{\text{RLMO}}(\text{B+M}) \cdot \mathbf{C}_{\text{RLMO}}^{\text{CMO}}(\text{B+M})$$

が得られる。

【結果】まず x 軸上に置いた 3 つのモデル分子鎖 $(\text{Kr})_{12}$, $(\text{H}_2\text{Se})_{12}$, $(\text{Br}_2)_{12}$ を使い、相対論的 Elongation 法の動作確認をした。Table 1 は Conventional (CNV) 計算と Elongation (ELG) 計算の結果を非相対論 (NR) と相対論 (REL) で比較したものである。基底関数には cc-pVTZ を用い、分子間距離はそれぞれ 6.000, 4.540, 4.719 Å に設定した(分子の構造パラメータには実験値を用いた)。CNV 値と ELG 値の差は非相対論、相対論ともに 10^{-9} a.u. のオーダーであり、よく一致している。また、NR 値における相対論補正の割合も CNV 法と ELG 法で一致しているので、相対論的 Elongation 法は正しい値を算出していると判断できる。

Table 1. Total electronic energy E (a.u.) for some model systems.

Model	Method	E	ΔE^a	Rel% ^b
$(\text{Kr})_{12}$	NR-CNV	-33024.6259136745		
	NR-ELG	-33024.6259136750	-5.0E-10	
	REL-CNV	-33443.9066770098		1.27
	REL-ELG	-33443.9066770075	2.3E-09	1.27
$(\text{H}_2\text{Se})_{12}$	NR-CNV	-28812.5838363538		
	NR-ELG	-28812.5838363523	1.5E-09	
	REL-CNV	-29142.6019107270		1.15
	REL-ELG	-29142.6019107230	4.1E-09	1.15
$(\text{Br}_2)_{12}$	NR-CNV	-61738.9793541135		
	NR-ELG	-61738.9793541174	-3.9E-09	
	REL-CNV	-62484.0534056722		1.21
	REL-ELG	-62484.0534056355	3.7E-08	1.21

^a $\Delta E = \text{Elongation } E - \text{Conventional } E$.

^b Percentage of relativistic correction.

Table 2. Polarizabilities (a.u.) for some model systems.

Model	Method	α_{xx}	β_{xxx}
$(\text{Kr})_{12}$	NR-CNV	150.2	0
	NR-ELG	150.2	0
	REL-CNV	150.1	0
	REL-ELG	150.1	0
$(\text{H}_2\text{Se})_{12}$	NR-CNV	339.1	449.5
	NR-ELG	339.1	453.0
	REL-CNV	339.8	456.7
	REL-ELG	339.8	457.9
$(\text{Br}_2)_{12}$	NR-CNV	801.2	0
	NR-ELG	801.2	0
	REL-CNV	806.2	0
	REL-ELG	806.2	0

次に、有限電場下で全電子エネルギーを計算し、Finite-Field 法の公式により分極率 α_{xx} と超分極率 β_{xxx} を計算した。 α_{xx} の CNV 値と ELG 値は非相対論、相対論ともに完全に一致する。 β_{xxx} の CNV 値と ELG 値も、非相対論、相対論ともによく一致する。 $(\text{H}_2\text{Se})_{12}$ の β_{xxx} は CNV 法では相対論効果により増加するが、ELG 法でも増加した。ゆえに、相対論的 Elongation 法による物性計算も可能であることが確認できた。