3P128

Douglas–Kroll–Hess 法による磁気的物性値計算法の開発：gauge 原点依存性について

（首都大・理工）○吉澤輝高，波田雅彦

Gauge-origin dependence of NMR shielding constants calculated by using the Douglas–Kroll–Hess method

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Terutaka Yoshizawa, Masahiko Hada

【序】最近、NMR 遮蔽定数の高精度な計算が 4 成分相対論的密度汎関数(4c-DFT)法により実行されている。その計算では gauge-including atomic orbitals (GIAO)法及び large 成分基底関数と small 成分基底関数間に restricted magnetic balance (RMB)が使用されている。この RMB-GIAO 法を使うと、4c-DFT 法により計算された NMR の値は、比較的小さい基底関数を用いても基底関数極限に収束する。実際に、Hrobárik らは比較的大きな遷移金属水素化物錯体の ^{1}H NMR 化学シフトを 4c-DFT レベルで計算している。十分に大きな基底関数を用いるならば、restricted kinetic balance (RKB)を用いた 4 成分法は、4c-RMB-GIAO 法や 4c unrestricted kinetic balance (UKB)により計算された NMR の値に匹敵する結果を与える。GIAO と組み合された simple MB 法や 4c-UKB 法も比較的小さい基底関数で 4c-RMB-GIAO 法に近い値を与える。large 成分基底関数と small 成分基底関数の間の適切な関係は NMR 遮蔽定数の反磁性項に大きく影響を及ぼす。

一方、GIAO と組み合された zeroth-order regular approximation (ZORA)に基づく 2 成分相対論的 DFT 法は、1999 年から大きな系における重原子の NMR 計算に使われて来た。この NMR 計算において ZORA ハミルトニアンは RMB を使って導出される。つまり、この ZORA-GIAO 法は 4c-RMB-GIAO 法に対応した 2 成分法である。最近では、normalized elimination of the small component (NESC)法に基づくより正確な 2 成分相対論的 Fock 行列が GIAO を用いて開発されている。

最近、2 成分相対論法の Douglas–Kroll–Hess (DKH)法は GIAO 法と組み合せることができず、RMB を考慮していないことが幾つかの論文中で示唆されている。つまり、磁気的物性値の計算においても、従来の DKH 法は 4c-RKB 法に対応している。結果として、従来の DKH 法は NMR 計算に well-tempered basis set (WTBS)型の非常に大きな基底関数を必要とした。しかしながら、DKH 法は多くの量子化学プログラムパッケージに組み込まれており、NMR パラメータだけでなく、分極率、超分極率、分子磁化率、及び ESR パラメータなどの物性値計算に利用されている。

我々は 4c-RMB-GIAO 法の Dirac 方程式から出発して、RMB を考慮した 2 次 DKH (DKH2)ハミルトニアンを得ることに成功した[1]。その際に、理論上 DKH 法と GIAO を組み合せることが可能であることも示した[1]。しかしながら、その DKH-GIAO 法が数値的に gauge 原点不変な NMR の値を与えることを確認していなかった。本研究では、GIAO と組み合された DKH 法が gauge 不変な NMR の値を与えるかどうかを議論する。

（[1] Chem. Phys. Lett. 580 (2013) 145.）

【理論】ベクトルポテンシャル $\mathbf{A}_g$ を伴う Dirac 方程式は

$$\begin{pmatrix} V & c\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p}+\mathbf{A}_g) \\ c\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p}+\mathbf{A}_g) & V-2c^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix}\varepsilon_i \qquad (1)$$

と表される。ここで、

$$\mathbf{A}_g = \mathbf{A}_g^{(B)} + \mathbf{A}^{(\mu)}, \quad \mathbf{A}_g^{(B)} = \frac{\mathbf{B}}{2} \times \left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_g\right), \quad \mathbf{A}^{(\mu)} = \frac{1}{c^2} \sum_{\mathrm{M}} \frac{\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{M}} \times \left(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathrm{M}}\right)}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathrm{M}}\right|^3} \tag{2}$$

であり、c は光速、$\boldsymbol{\sigma}$ は 3 つの Pauli のスピン行列のベクトル、$\mathbf{p}$ は運動量演算子、$\mathbf{B}$ は外部の磁束密度、$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{M}}$ は原子核 M の核磁気モーメント、$\mathbf{r}$ は電子の位置、$\mathbf{R}_g$ は gauge 原点の位置である。

4c-RMB-GIAO 法では、4c 分子軌道は GIAO により次のように展開される。

$$\begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_\nu \mathbf{C}_{\nu i}^L f_g \exp\left[-i\left(\mathbf{B} \times \mathbf{R}_\nu\right)\mathbf{r}/2\right] \chi_\nu^L \\ k \sum_\nu \mathbf{C}_{\nu i}^S \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) f_g \exp\left[-i\left(\mathbf{B} \times \mathbf{R}_\nu\right)\mathbf{r}/2\right] \chi_\nu^L \end{pmatrix} = U_k \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} \tag{3}$$

ここで

$$f_g = \exp\left[-\frac{i}{2}\left\{\mathbf{B} \times \left(-\mathbf{R}_g\right)\right\}\mathbf{r}\right], \quad U_k = \begin{pmatrix} f_g & 0 \\ 0 & k\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) f_g \end{pmatrix}, \quad k = \frac{1}{2c} \tag{4}$$

であり、$\mathbf{R}_\nu$ は AO 基底関数 χ_ν^L の中心位置である。式(3)を式(1)に代入すると次式が得られる。

$$U_k^\dagger H_{\mathbf{A}}^{\mathrm{Dirac}} U_k \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} = U_k^\dagger U_k \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \tag{5}$$

ここで $H_{\mathbf{A}}^{\mathrm{Dirac}}$ は式(1)の Dirac ハミルトニアンであり、

$$U_k^\dagger U_k = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & k^2 f_g^\dagger [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)][\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] f_g \end{pmatrix} \tag{6}$$

である。そして、metric 演算子 N を次式のように定義すると、

$$N = \sqrt{f_g^\dagger [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)][\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] f_g} \tag{7}$$

式(5)から次式が導出される。

$$U_a^\dagger H_{\mathbf{A}}^{\mathrm{Dirac}} U_a \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & kN \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & kN \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \tag{8}$$

ここで

$$U_a^\dagger = \begin{pmatrix} f_g^\dagger & 0 \\ 0 & N^{-1\dagger} f_g^\dagger \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) \end{pmatrix}, \quad U_a = \begin{pmatrix} f_g & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g) f_g N^{-1} \end{pmatrix} \tag{9}$$

であり、式(3)から次式を得る。

$$\begin{pmatrix} \tilde{\psi}_i^L \\ \tilde{\psi}_i^S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_g^\dagger & 0 \\ 0 & k^{-1} N^{-2} f_g^\dagger [\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p} + \mathbf{A}_g)] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \tag{10}$$

式(10)を式(8)に代入すると、次式を得る。

$$U_a^\dagger H_{\mathbf{A}}^{\mathrm{Dirac}} U_a U_a^\dagger \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = U_a^\dagger \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \tag{11}$$

ユニタリ行列 $\tilde{U}_0$ を使うと最終的に次の Foldy–Wouthuysen (FW)変換を得る。

$$\left[\tilde{U}_0^\dagger U_a^\dagger\right] H_{\mathbf{A}}^{\mathrm{Dirac}} \left[U_a \tilde{U}_0\right] \left[\tilde{U}_0^\dagger U_a^\dagger\right] \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} = \left[\tilde{U}_0^\dagger U_a^\dagger\right] \begin{pmatrix} \psi_i^L \\ \psi_i^S \end{pmatrix} \varepsilon_i \,. \tag{12}$$

式(12)の FW 変換された Dirac ハミルトニアンでは gauge 原点 $\mathbf{R}_g$ は $\mathbf{0}$ に置き換わる。これが我々の DKH-GIAO 法の基礎になる。当日は具体的数値も出して gauge 原点依存性を議論する。