

凍結内殻ポテンシャル法の拡張：内殻軌道緩和の考慮

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴) ○中嶋 裕也¹, 清野 淳司², 中井 浩巳^{1,4}

Extension of frozen core potential method:

consideration of core-orbital relaxation

(Waseda Univ., ²RISE, ³JST-CREST, ⁴ESICB, Kyoto Univ.) ○Yuya Nakajima¹, Junji Seino², Hiromi Nakai^{1,4}

【緒言】重元素を含む化合物では相対論効果の考慮が不可欠である。特に重元素を多数かつ密に含む場合、全電子のあらわな取り扱いには莫大な計算時間を要する。量子化学計算ではこのような系を扱う際、内殻の電子状態を固定して扱う有効内殻ポテンシャル(ECP)法がしばしば用いられる。ECP 法では、内殻の電子状態を価電子の記述に適したポテンシャルに置換することであらわに扱う電子数を大幅に削減し、高速に計算できる。また相対論効果を内殻ポテンシャルに含めることで、相対論効果を考慮した計算が可能である。しかし、内殻をポテンシャルに置換するため、内殻電子があらわに関与する物性を取り扱うことができない。さらに価電子の電子状態は非相対論的な取り扱いにより記述されるため、内殻領域と価電子領域の記述が理論的に統一されていない。当研究室で開発してきた凍結内殻ポテンシャル(FCP)法[1]は、孤立原子の高精度 2 成分相対論計算による軌道の情報を直接用いて内殻ポテンシャルを生成する。このポテンシャルを用いた価電子計算においても高精度 2 成分相対論による計算が可能であるため、内殻・価電子の電子状態を理論的に統一された手法で記述できる。さらに内殻の電子状態の記述に関して、内殻の軌道および軌道エネルギーの情報が失われていないため、分子形成などによる価電子の電子状態変化を内殻の電子状態に取り込むことで記述を改善することが可能である。そこで本研究では FCP 法の理論的枠組において内殻の電子状態の記述を改善する手法を開発した。

【理論】FCP 法では Huzinaga-Cantu 方程式[2]に基づき、内殻軌道から構成される内殻ポテンシャルを用いて価電子のみの方程式(VOE)を解くことで、計算時間を削減する。さらに分子形成による内殻の電子状態の変化を記述するため、VOE と同形である次のような内殻電子のみの方程式(COE)を用いた。

$$\mathbf{f}^C(\mathbf{d}^C)\mathbf{c}^C = \mathbf{s}^C\mathbf{c}^C\boldsymbol{\varepsilon}^C \quad (1)$$

$$f_{\mu\nu}^C(\mathbf{d}^C) = h_{\mu\nu} + (2J_{\mu\nu}^C - K_{\mu\nu}^C) + (2J_{\mu\nu}^V - K_{\mu\nu}^V) \quad (2)$$

$$2J_{\mu\nu}^C - K_{\mu\nu}^C = \sum_{\lambda,\rho}^{\text{valence}} d_{\lambda\rho}^C \left(\langle \chi_\mu^C \chi_\rho^C | \chi_\nu^C \chi_\lambda^C \rangle - \langle \chi_\mu^C \chi_\rho^C | \chi_\lambda^C \chi_\nu^C \rangle \right) \quad (3)$$

$$2J_{\mu\nu}^V - K_{\mu\nu}^V = \sum_{\lambda,\rho}^{\text{valence}} d_{\lambda\rho}^V \left(\langle \chi_\mu^C \chi_\rho^V | \chi_\nu^C \chi_\lambda^V \rangle - \langle \chi_\mu^C \chi_\rho^V | \chi_\lambda^V \chi_\nu^C \rangle \right) \quad (4)$$

ここで \mathbf{f} は Fock 行列、 \mathbf{d} は密度行列、 \mathbf{c} は軌道係数、 \mathbf{s} は重なり行列、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ は軌道エネルギー、 $h_{\mu\nu}$ は 1 電子ハミルトニアン、 $J_{\mu\nu}$ はクーロン積分、 $K_{\mu\nu}$ は交換積分である。すなわち、価電子ポテンシャルの下で COE を計算する。VOE では電子が内殻軌道を占有しないようにするため、内殻軌道に対する射影演算子を用いる。一方、COE では積み上げ原理に基づいて電子が軌道を占有するため、射影演算子は不要と仮定できる。

【計算精度】 Figure 1 に Ag₂ の軌道エネルギーにおける全電子(AE)計算からの差分 $\Delta\varepsilon$ [eV]を示す。ハミルトニアンとして LUT-IODKH[3]を用い、計算レベルは Hartree-Fock とした。基底関数は DKH3-Gen-TK/NOSec-V-TZP であり、Ag の [Ne](3s)²(3p)⁶(3d)¹⁰ を内殻軌道とした。価電子に関して、軌道エネルギー差は FCP および FCP-CR において同一であり、最大 0.01 eV であった。内殻電子に関して、FCP では軌道エネルギー差が最大 0.28 eV であった。一方 FCP-CR では、軌道エネルギー差は最大 0.02 eV と、価電子の軌道エネルギー差と同程度となっている。この結果から内殻軌道を緩和させることで、分子中の価電子軌道に対応した内殻軌道を適切に記述できていることがわかる。

【内殻レベルシフト】Table 1 および Table 2 に、Koopmans の定理を用いて算出した酢酸ビニルおよびタングステン錯体の内殻レベルシフトを示す。分子および配位子の構造を Figure 2 に示す。計算レベルは Hartree-Fock とし、基底関数として酢酸ビニルでは C および O に DKH3-Gen-TK/NOSec-V-TZP、H に Sapporo-DZP-2012、タングステン錯体では W に DKH3-Gen-TK/NOSec-V-TZP、他の元素には Sapporo-DZP-2012 を用いた。内殻軌道は C の [He]、W の [Ar](3d)¹⁰(4s)²(4p)⁶(4d)¹⁰(4f)¹⁴ とした。酢酸ビニルでは C¹ を、タングステン錯体では

W(CO)₄(dppm)を参照値とした。その結果、FCP ではいずれの分子においても化学シフトはみられなかった。これは内殻軌道が孤立原子の軌道で固定されているためである。一方、FCP-CR においては、酢酸ビニルに関して AE との差が最大 0.01 eV であり良く一致している。また実験で得られた傾向 (C² > C³ > C¹ > C⁴) と一致している。タングステン錯体に関して AE との差が最大 0.02 eV であり、W(CO)₄(dmpe)以外は実験値の傾向 (F-dppe > dppm > dppe) と一致している。

【参考文献】 [1] J. Seino, M. Tarumi, and H. Nakai, Chem. Phys. Lett. **592**, 341 (2014). [2] S. Huzinaga and A. A. Cantu, J. Chem. Phys. **55**, 5543 (1971). [3] J. Seino and H. Nakai, J. Chem. Phys. **136**, 244102 (2012). [4] A. A. Bakke, A. W. Chen, and W. L. Jolly, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20**, 333 (1980). [5] C. Crotti, E. Farnetti, T. Celestino, M. Stener, and S. Fontana, Organometallics **23**, 5219 (2004).

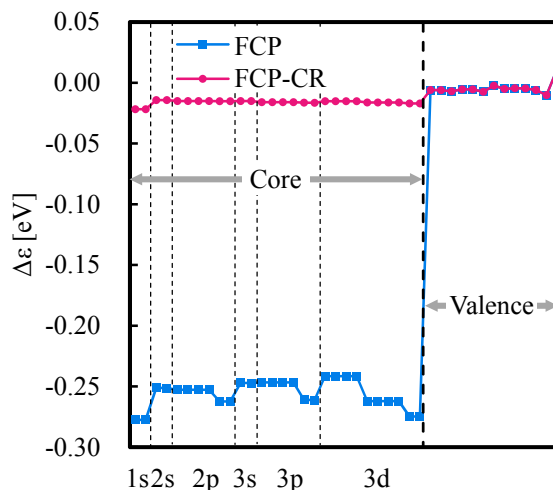


Fig. 1. Difference of core orbital energies [eV] in FCP and FCP-CR from AE.

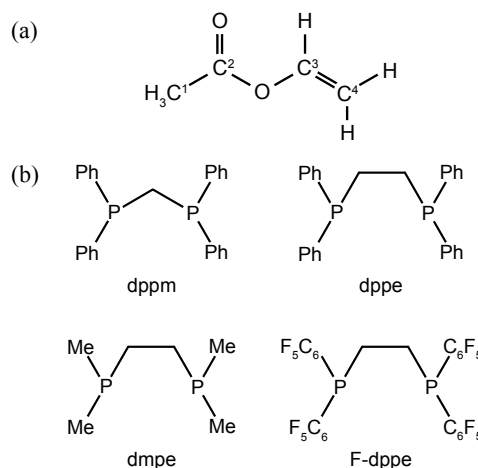


Fig. 2. Molecular structures of (a) vinylacetate and (b) ligands of W(CO)₄L.

Table 1. Core level shift (C1s) [eV] in vinylacetate.

Type of carbon	FCP	FCP-CR	AE	Exptl. [4]
C ¹	0.00	0.00	(0.00)	0.00
C ²	0.00	2.03	(0.01)	3.51
C ³	0.00	1.34	(0.01)	0.89
C ⁴	0.00	-2.93	(0.01)	-0.89

Table 2. Core level shift (W4f) [eV] in W(CO)₄L complexes.

Molecule	FCP	FCP-CR	AE	Exptl. (W4f _{7/2})[5]
W(CO) ₄ (dppm)	0.00	0.00	(0.00)	0.00
W(CO) ₄ (dppe)	0.00	-0.04	(-0.01)	-0.01
W(CO) ₄ (dmpe)	0.00	-0.05	(-0.01)	0.17
W(CO) ₄ (F-dppe)	0.00	0.69	(-0.02)	0.81