

Hartree-Fock-Slater 近似でのモデルポテンシャル

九大教養 甲木伸一
福女大家政 井口美佐子

I. 原子が集って分子を構成するとき、いわゆる芯 (core) 電子とよばれる電子の状態はあまり変化をしない (frozen-core) し、分子の特性にも関係しないことはよく知られている。このことに着目すると分子あるいはクラスタの電子構造の計算に、芯電子をあらかじめは取扱わずに、価電子にのみ有効ポテンシャルとしてとり込むことができ、電子数の多い場合計算の手間が大幅に省けることになる。これまでに有効ポテンシャルとして、いろいろな形のものが提案されてきた。⁽¹⁻⁶⁾ (こゝではある関数形を仮定して表わした有効ポテンシャルをモデルポテンシャルとよぶことにする。) 我々は Hartree-Fock-Slater (HFS) の枠組で新しくモデルポテンシャルを求めたのでこゝに報告する。HFS 近似では、すべてのポテンシャルが局所的であるから、有効ポテンシャルも局所的に表わされることになり、モデルポテンシャルは一義的に定まることになる。この点は、交換ポテンシャルが非局所的な演算子で表わされている Hartree-Fock (HF) の枠内で、局所的なモデルポテンシャルを求めると本質的に異なることである。

II. さて HFS の枠組では、有効ポテンシャルは以下の様にして導かれる。まず、すべての電子 (t) を含めた形で書かれた一電子ハミルトンアン

$$h(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{N^t}{r} + v_c^t(r) + v_x^t(r) \quad (1)$$

を芯電子の部分 (c) と価電子の部分 (v) に分けて書き直すと、

$$h(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{N^v}{r} + v_c^v(r) + v_x^v(r) + v_e(r) \quad (2)$$

$$v_e(r) = -\frac{N^c}{r} + v_c^c(r) + v_x^t(r) - v_x^v(r) \quad (3)$$

となる。 v_e が有効ポテンシャルである。 v_c , v_x はそれぞれ、クーロンポテンシャル、交換ポテンシャルで、こゝで交換ポテンシャルとしては Slater⁽⁷⁾ の

$$v_x(r) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (4)$$

を用いる。これは電荷密度 ρ

$$\rho(r) = \sum_i n_i \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (5)$$

について線形でないので (3) の形になる。また (3) は ρ を用いて

$$V_e(r) = -\frac{N^+}{r} + \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho(u) u^2 du - 4\pi \int_{\infty}^r u \rho(u) du \\ - 3\alpha \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \left\{ [\rho^e(r)]^{1/3} - [\rho^v(r)]^{1/3} \right\} \quad (6)$$

と書けるから、原子軌道 ϕ_i が与えられると、高次のポテンシヤルとして書き下すことができる。

モデルポテンシヤルとしては、後の応用の便を考へて Bonifacic-Huzinaga¹⁾ の形

$$V_m(r) = -\frac{N^+}{r} + \sum_i A_i \frac{e^{-\zeta_i r^2}}{r} \quad (7)$$

を送る。係数 A_i, ζ_i は

$$\Delta = \int [r V_e(r) - r V_m(r)]^2 dr \quad (8)$$

が最小になる様を求める。こゝでは Herman-Skillman²⁾ のプログラムで、交換ポテンシヤル (4) の係数 α を 2/3 にとって求めた原子軌道をもとに、(6) の V_e を求め、最小二乗法 (8) で (7) の V_m の係数 A_i, ζ_i を求めた。

III. (1) V_m のパラメータ A_i, ζ_i 、および V_e と V_m を原子軌道 ϕ_i で表した値 E_i^e, E_i^m

$$E_i^e = -\int \phi_i^* V_e \phi_i dr, \quad E_i^m = -\int \phi_i^* V_m \phi_i dr \quad (9)$$

は、炭素原子を例にとると表 I のようになる。また V_m の近似の具合を 1 図に示す。

(2) 有効ポテンシヤルの考へ方は、frozen-core 近似が成り立つことを前提としている。表 II にみえるように、励起状態での芯電子の原子軌道と基底状態のそれとは非常によく似ていて芯状態という概念はかなりは、正しいものと考えよといふことがわかる。表 II 中 K.E. は運動エネルギー $-\int |\psi|^2 \Delta \psi dr$ を原子軌道の勾配をみえる目途として載せた。それは $\delta = \int (\phi_i^e - \phi_i^g)^2 dr$ である。芯電

C		K. E. δ		K. E. δ	
S_1	6.4800342	(1S)	0	(2S)	0
S_2	60.540779	1E	15.7014 0.0	1.6332 0.0	
S_3	383.97474	2E	15.7243 0.0000004	1.64843 0.0001153	
S_4	4445.2924	3E	15.7472 0.0000015	1.66055 0.0057948	
A_1	0.90781411		15.7062 0.0000003	1.85784 0.0057948	
A_2	0.69753467	(2P)	0	(3S)	0
A_3	0.26499751	1E	1.20272 0.0	0.18767 0.0	
A_4	0.10839631	2E	1.22592 0.0002146		
A	0.000005	3E	1.24437 0.0007031		
E_{2S}^e	0.242237		1.51311 0.0255077		
E_{2S}^m	0.242105				
E_{2P}^e	0.046075				
E_{2P}^m	0.045963				

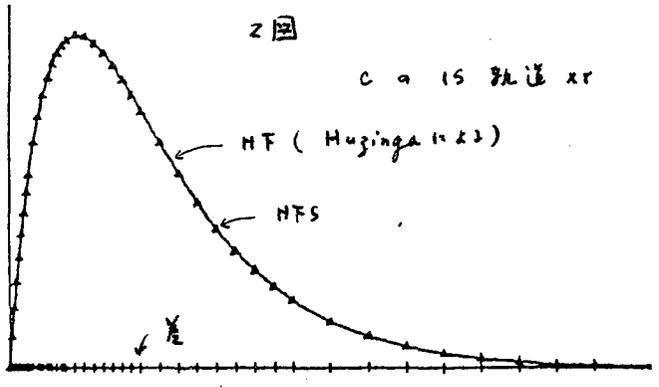
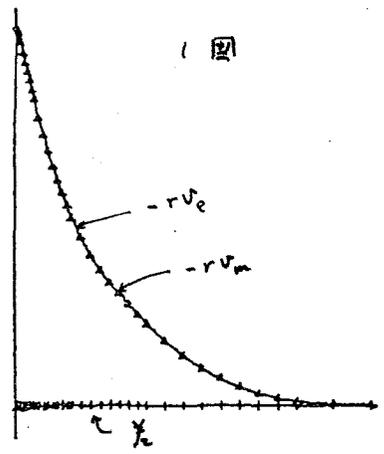
表五

$1E: 1s^2 2s^1 2p^3$
 $2E: 1s^2 2s^0 2p^4$
 $3E: 1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$

表 I

	i	E_i^e	E_i^m
0	2S	0.24224	0.24211
	2P	0.04608	0.04596
1E	2S	0.24710	0.24423
	2P	0.04544	0.04699
2E	2S	0.25610	0.24591
	2P	0.04507	0.04781
3E	2S	0.27556	0.27471
	2P	0.06311	0.06064
	3S	0.01782	0.01785

表 II



子原子軌道がこのようによく似ているので励起状態の原子軌道をもとにして求めた v_e^e (あるいは v_m^e) と基底状態の原子軌道をもとにして求めた v_e^g (あるいは v_m^g) はよく似ている。それから計算した E_i の値を表Ⅲにのせる。表Ⅲで E_i^e は、それぞれの励起状態で求めた v_e^e を、励起状態の原子軌道 ϕ_i^e で ψ とし、(4) で計算した値 E_i^m は v_m^g を ϕ_i^e で ψ とし、(4) で計算した値である。この精度の範囲で v_m^g は励起状態でも使える。

(3) 芯状態という概念がは、まうしたものであるもう一つの記法として、このように、HFS 近似で求めた芯電子原子軌道と、HF 近似で求めた芯電子原子軌道とが非常によい一致をしているという事実がある。(2図) このことから、何らかの近似を用いて求めた原子軌道があれば、それをもとに (6) あるいは (7), (8) を用いて求めた v_e (あるいは v_m) は、原子軌道で求めたときの近似に依存なく、HFS の枠組内で、有効ポテンシャル (あるいはモデルポテンシャル) として、一般論に使えるであろう。

References

- 1) V. Bonifacic and S. Huzinaga, J. Chem. Phys. 60(1974)2779.
- 2) L. R. Kahn, P. Baybutt and D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. 65(1976)3826.
- 3) J. C. Barthelat, P. H. Durand and A. Serafin, Mol. Phys. 33(1977)159.
- 4) R. N. Dixon and J. M. V. Hugo, Mol. Phys. 29(1975)953.
- 5) A. Zunger and M. L. Cohen, Phys. Rev. 18(1978)5449.
- 7) J. C. Slater, Adv. Quantum Chem. 6(1972)1.
- 8) F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc. 1963.
- 6) P. K. Lam and M. L. Cohen, Phys. Rev. 22(1980)1698.