

スカラー相対論を考慮した
対角ボルン-オッペンハイマー近似補正：
重原子系分子への応用

今福裕史¹、○阿部穰里¹、Mike W. Schmidt²、波田雅彦¹

¹首都大理工、²アイオワ州大

minoria@tmu.ac.jp

[背景] ボルン-オッペンハイマー (BO) 近似は、核と電子の運動状態を別々に解く上で必要な近似であり、多くの量子化学の問題はこの近似のおかげで簡便に計算が可能である。BO 近似補正のうち、断熱近似における補正は、対角 BO 近似補正 (DBOC) と呼ばれ、核の運動エネルギー演算子を電子波動関数で挟んだ期待値として計算される。DBOC は電子状態のポテンシャル曲面に対する補正值であるが、分母に核質量を含むため、電子状態の全エネルギーよりも 4 ケタ程度小さいと考えられ、化学においては通常無視される。しかしながら近年、超精密な分子分光の観点から、重原子系分子での DBOC の影響を調べることに興味もたれている。そこで我々は、Scalar レベルの infinite-order two-component (IOTC) 法で相対論を考慮した DBOC 項を計算するプログラムを、GAMESS を基に開発した。¹ また重原子を含む分子の物性値に対して、DBOC がどのように影響するかについては、これまで全く報告がない。

[目的・計算方法] そこで本研究では、重原子系分子のエネルギーや物性値において、DBOC がどのように影響を与えるのか、周期表全体にわたって系統的に調査を行った。スカラー IOTC を適用した RHF および UHF 計算を行い、基底関数には ANO-RCC を非縮約形式で用いた。分子に関してはスピン軌道相互作用が小さいと想定される閉殻系を扱う。

[計算結果] まず、閉殻原子の DBOC エネルギー (E_{DBOC}) の原子番号 Z の依存性を調べると、相対論では $Z^{1.25}$ 、非相対論では $Z^{1.17}$ と、重原子になるにつれて増加することが分かった。これは核質量分母 M のために Z^{-1} でスケールするものの、核座標 2 次微分項が Z^2 でスケールするため、合計で Z^1 にスケールしていると考えられる。重原子になるにつれて E_{DBOC} は大きくなるが、化学の議論で重要なのはエネルギーの絶対値よりも、その変化である。そこで HX、 X_2 分子 ($X: 1$ 族、17 族) および XAt 分子 ($X: 1$ 族) の分光定数やポテンシャル曲線に対する DBOC を解析した。これらの解析からは、 X_2 や XAt においては X が重原子になるにつれて、DBOC の寄与が小さくなった。しかしながら、HX 分子においては X 原子に対する Z 依存性は見られなかった。同様に H_2X ($X=O, S, Se, Te, Po$) の傘反転障壁エネルギーや HX ($X=F, Cl, Br, I, At$) の生成熱などのエネルギー物性値においても、 X の重原子効果に対する系統的な依存性は見られなかった。また Rn 原子に対して内殻も含めたイオン化エネルギーに対する DBOC を見積もったところ、1s からのイオン化に及ぼす寄与が最も大きく、DBOC は基本的に、内殻軌道に最も影響を与える量であることがわかった。このことは、DBOC 演算子に含まれる核座標 2 次微分を電子座標 2 次微分に置き換えて考え、また内殻軌道の運動エネルギーが価電子軌道より大きいことから、類推することが可能である。また、核と電子の相互作用が最も大きいのは、核に近い内殻電子であるという考え方もできる。一方、化学反応などでは内殻軌道はほとんど変化しないことは自明であり、したがって重原子になるにつれて、DBOC の差や物性値への影響は鈍感になるといえる。内殻と価電子が一致するのは水素だけであり、このことから DBOC の物性値への効果は、分子が水素を一つでも含むと大きくなることが説明できる。逆に、水素に由来する軌道が DBOC の変化を支配的に決定するため、水素が一つでも入った分子においては、結合する相手の原子には大きく依存せず、HX 系の X 依存性が見られないという結果が説明可能となる。²

[文献]¹ Y. Imafuku et al. *J. Comp. Chem. Jpn.* **13**, 229, 2014. ² Y. Imafuku et al. *J. Phys. Chem. A.* **120**, 2150, 2016.