

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 相対論的を考慮した高精度分子理論の開発

氏名 阿部 穰里

重たい原子を含む分子系の物性は、系の不安定性や有毒性も影響して、いまだ謎にまつまれている部分が多い。実験が難しい系において、複雑な電子状態のもつ化学的な物性や、電子と原子核との相互作用などが理論化学的に解明できれば、重原子化学の新しい描像をつかむことができるはずである。

重原子を含む分子系において相対論効果の影響は大きく、Schrödinger 方程式ではその電子状態は記述できず、特殊相対性理論を満たす Dirac 方程式を解く必要がある。Dirac 方程式には 4 次元行列の演算子が含まれており、解は 4 成分をもつスピノールとなる。Dirac 方程式を実際に解くことは難しい課題である。そのため、Dirac のハミルトニアンを非相対論の形になるように近似した 1 成分の相対論的理論開発が行われ広く適応されている。

私は過去に、相対論的近似理論である spin-free 3 次 Douglas-Kroll 法 (DK3 法) を用いて、H から Lr までの周期表中の 103 個の原子に対して、相対論的な全電子基底関数の決定を行っている[1]。これによって任意の分子に対して 1, 2 成分レベルの相対論的な手法を用いた応用計算が可能になり、現在では広く世界中で用いられている。

また近年では直接 4 成分のまま Dirac 方程式を解く 4 成分法も実現可能になってきた。この手法を用いれば相対論効果を厳密かつ直接、取り扱うことができる。しかしながら現実の分子系に対する記述には、相対論効果だけでなく電子相関の効果も重要である。4 成分理論を用いて電子相関を考慮する場合、幅広い分子系において実験で得られるような分光学的精度の議論を行えるまでには克服すべき課題が多く残されていた。

そこで私は博士論文において、高精度な相対論的分子理論の開発というテーマで 4 つの研究を行った。1 の研究は先に開発された基底関数を用いた応用研究であり、2 成分相対論法の DK3 法を用いた応用計算である。また 4 成分 Dirac 法による、より精度の高い相対論的な理論計算を目指して、2-4 の理論開発および応用計算を行った。

# 1. AuSi 分子の基底・励起状態の理論的研究

AuSi を含む遷移金属シリコン化合物は高融点、適度な硬度および密度、化学的耐久性において非常に優れた物性を持ち、半導体デバイスとして注目されている物質である。主に固体結晶や表面での研究が盛んであり、多くの実験がなされているが、2 原子の気体分子に関する研究例は少なく、基底状態と A,D 励起状態のスペクトルが観測されている。また過去の実験による基底状態の同定に対しては  $^2\Pi$  と  $^2\Sigma$  という二説が存在した。過去の *ab initio* 計算は 1 例あり、基底状態のみ計算されスピノ軌道相互作用は考慮されていなかった。そこで本研究では、相対論効果に DK3 法を用い、先に開発した相対論的な基底関数を用いて、AuSi 系の基底・励起状態の同定を行った。電子相関理論には CASPT2 法を用い、スピノ軌道相互作用は 1 次摂動で考慮した。右の図はスピノ軌道相互作用を考慮した CASPT2

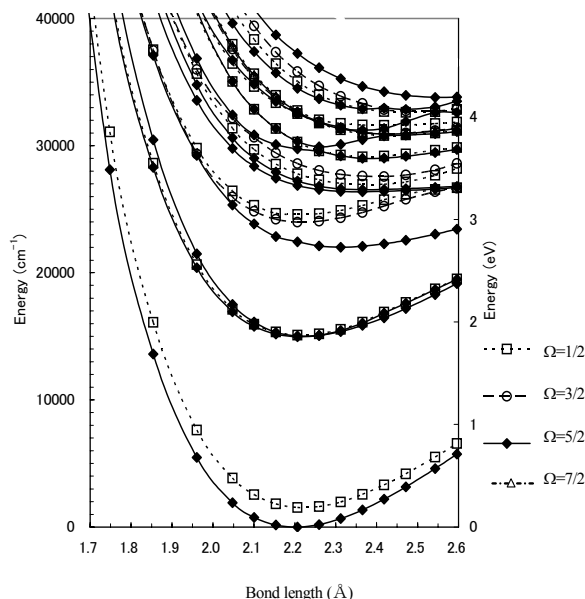


図 1. AuSi 分子の基底・励起状態のポテンシャル曲線

レベルでのポテンシャル曲線であり、表 1 は得られた分光学的定数を実験値とともに示している。これらの値はおおむね実験値をよく再現している。相対論効果と電子相関効果を適切に取り込むことで、基底状態は  $^2\Pi_{3/2}$  と同定された。また励起状態に対しても実験結果と照らし合わせながら細かい解析を行い、これまでの研究結果に対して統合的な見解を与えた。

表 1 AuSi 分子の基底・励起状態における分光学的定数

Method	State	$R(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$B(\text{cm}^{-1})$	$D_e(\text{eV})$	$T_e(\text{eV})$
SO-CASPT2	$X_1(^2\Pi_{1/2})$	2.197	430	0.1424	3.76	0
SO-CASPT2	$X_2(^2\Pi_{3/2})$	2.218	419	0.1406	3.57	0.19
Exp.	X ( $\Pi$ )	2.257	400, 390.94	0.1035	3.51, 3.3	0-0.13
SO-CASPT2	$\Omega=1/2$ (II)	2.213	379.7	0.1412	1.91	1.85
SO-CASPT2	$\Omega=1/2$ (III)	2.213	412.2	0.1411	1.90	1.87
Exp.	A	-	389.53	-	2.09	1.69
SO-CASPT2	$\Omega=1/2$ (V)	2.354	185.4	0.1421	0.51	3.27
SO-CASPT2	$\Omega=1/2$ (VI)	2.376	293.7	0.1295	1.43	3.29
Exp.	D	2.434	210.34	0.1161	1.96	3.54

## 2. 4成分 Dirac 法に基づく積分変換プログラムの開発

4成分 Dirac 法に基づく Dirac-Hartree-Fock (DHF)レベルの計算は、先駆的な4成分相対論的量子化学プログラムである MOLFDIR や DIRAC、また本研究室で開発されている REL4D などで実行が可能である。MOLFDIR や DIRAC では、スピンに依存しない1成分の基底関数を用いたアルゴリズムを採用しているため、縮約基底関数を用いると、kinetic balance が十分に満たされず、変分崩壊をおこす危険性がある。一方 REL4D では原子の4成分計算を解くことで得られる2成分型基底を採用するため、縮約基底を用いてもより厳密な kinetic balance を満たし、変分崩壊をおこさない。また基底関数の数が約2/3に減るため他のプログラムに比べても演算数が少なく高速になる。HF法を超えて電子相関効果を取り込むためには、原子軌道積分から分子軌道積分への積分変換が必要となる。そこでプログラムパッケージ REL4D に積分変換のプログラミングを行った。積分変換は基底関数の5乗という高いオーダーで演算が決まるため、REL4D のような基底関数の選び方を用いるとより高速に行うことができる。実際に Au<sub>2</sub>分子の計算を行ったところ、MOLFDIR や DIRAC に比べて4倍以上の高速化に成功した。またこれによって、REL4D の Dirac-Hartree-Fock で得られた分子軌道積分から、MP2, CCSD(T), MRSDCI 等の電子相関の計算が行えるようになった。

表2 Au<sub>2</sub>分子における積分変換の計算時間

積分変換の wall time [s]	MOLFDIR	DIRAC	UTChem
	34080 以上	16691	4310

※) MOLFDIR は積分変換の後半でプログラムが停止

## 3. PtM, PtM<sup>+</sup> (M=Cu, Ag, Au)分子系の基底励起状態の理論的研究

先に得られた積分変換プログラムを用いて、Pt と Cu,Ag,Au 原子が結合した、ヘテロ2原子分子の基底・励起状態に対して4成分相対論法による電子相関を考慮した応用計算を行った。PtCu 分子に対しては実験報告があったため、PtCu 分子において、理論計算と実験を比較し、他の分子種に対しても応用した。電子相関効果には基底状態に対して MP2 法、MRSDCI 法、また励起状態に対しては MRSDCI 法を用いて解析を行った。表3は PtCu 分子の基底状態に対する分光学的定数であるが、MP2 法による結果は実験値をよく再現しているのに対して、多参照変分法である MRSDCI 法は DHF からあまり変化が見られなかった。これは、MRSDCI 法では高次の対角化が必要となり非常にコストがかかるため、動的電子相関を考慮する virtual 軌道の数を十分に取れなかったためと考えられる。励起状態については MRSDCI 法を用いて定性的な議論を行った。また4成分の MRSDCI 法に代わり、計算コストの低い4成分多参照摂動論の理論開発も重要であるという結論を得た。

表3 PtCu 分子の基底状態( $\Omega=5/2$ )の分光学的定数

計算方法	$r_0(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$
DHF	2.467	205.2
4成分 MRSDCI(10,14,10) 11elec	2.482	192.5
4成分 MRSDCI(14,8,60)7elec	2.447	210.3
4成分 MP2	2.328	267.4
Exp.	2.3353(8)	258.6±3.1

#### 4. 4成分 Dirac ハミルトニアンに基づく CASPT2 法の開発・応用

一般に多参照電子相関理論では擬縮退系、基底・励起状態、化学結合の解離の記述が可能になる。またアクチノイド化合物などの多くは擬縮退系であり、高度な相対論と多参照電子相関理論の組み合わせが必要である。多参照変分法では、精度が高い反面コストがかかるため、小さな分子系にしか適応できずより一般の分子系に対しては多参照摂動論での考慮が必要となる。そこで4成分法に基づく多参照摂動論の開発をCASPT2法[2]を用いて行った。基本的に4成分のCASPT2の表式自体は非相対論レベルのCASPT2と同じだが、表式中の励起演算子が異なる。非相対論ではスピン平均を取った空間軌道の励起演算子を用いるが、4成分ではスピノールの励起演算子を用いる。このため行列の次元が非相対論時に比べて倍になる。またDirac方程式の演算子には虚数が含まれており、基本的にすべての行列要素の値が複素数になって演算数が大きくなってしまふ。さらに空間対称性にdouble group symmetryを用いる。これらの相違点によって計算時間は非相対論時に比べ大幅に増加する。従って極力低コストになるようにプログラム設計を行った。ここでは開発したプログラムによってTIH分子のポテンシャル曲線がどのように描かれるかを例として示す。図のように4成分MP2やDHFでは解離極限が記述できないが、4成分のCASPT2は正しい解離極限を示していることがわかる。

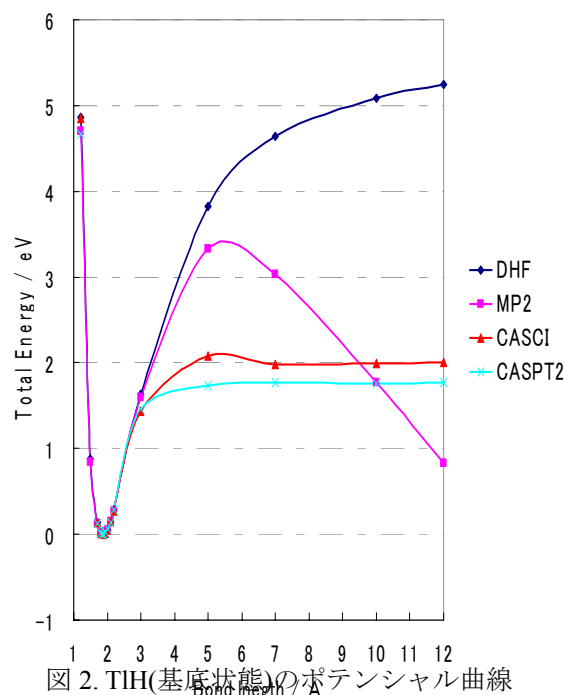


図 2. TIH(基底状態)のポテンシャル曲線

#### 参考文献

- [1] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. 2001, 115, 4463-4472
- [2] K. Andersson, et al. J. Phys. Chem, 94, 5483, 1990

#### 発表状況

1. M. Abe, T. Nakajima and K. Hirao, J. Chem. Phys. 2002 117, 7960-7967
2. M. Abe, T. Yanai, T. Nakajima and K. Hirao, Chem. Phys. Lett. 2004, 388, 68-73
3. M. Abe, S. Mori, T. Nakajima and K. Hirao, Chem. Phys. 2005, 311, 129-137
4. M. Abe, T. Nakajima and K. Hirao  
“Four-component CASPT2 method, implementation and application” in preparation