

## 相対論的量子化学の開発と種々の磁氣的分子物性の計算

首都大・理工 波田 雅彦

相対論を考慮した理論・方法を使うことは最近の量子化学計算では日常的になりつつある。しかしながら軽原子から重原子や超重原子を含む多様な分子系を均一な精度で計算できる理論は未だ少ない。本報告では、先ず、2成分理論の枠内での相対論的方法の提案とその計算精度の検証について説明し、次に、相対論が必須となるような種々の分子物性に関する量子化学的解析の結果について述べる。

### 1. 多電子系の無限次 Douglas-Kroll 法

Barysz, Sadlej, Snijders<sup>1)</sup>らは1電子系の4成分 Dirac 方程式を厳密に2成分に変換する Infinite-Order Douglas-Kroll (IODK) 変換を提案した。しかし多電子系の変換は未だ検討されていない。我々は多電子系の4成分 Dirac-Coulomb (DC) 方程式を IODK 変換した式を導出し、それが DC 法とほぼ等価なエネルギーを与えることを示した<sup>2)</sup>。以下に Coulomb 反発項( $r^{-1}$ )を IODK 変換した結果を示す。

$$\begin{aligned}
 g_{\text{IOFW}}(i, j) = & M_i^\dagger M_j^\dagger \left[ \frac{1}{r_{ij}} \mathbf{1}_2 + d_i^\dagger \mathbf{p}_i \frac{1}{r_{ij}} \cdot \mathbf{p}_i d_i \mathbf{1}_2 + d_j^\dagger \mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}} \cdot \mathbf{p}_j d_j \mathbf{1}_2 + d_i^\dagger d_j^\dagger \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}} \cdot \mathbf{p}_i \mathbf{p}_j d_i d_j \mathbf{1}_2 \right] M_i M_j \\
 & + M_i^\dagger M_j^\dagger \left[ i\sigma_i \cdot \left( d_i^\dagger \mathbf{p}_i \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_i d_i \right) + i\sigma_j \cdot \left( d_j^\dagger \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_j d_j \right) \right] M_i M_j + M_i^\dagger d_i^\dagger M_j^\dagger d_j^\dagger \left[ i\sigma_i \cdot \left( \mathbf{p}_i \left( \mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}} \cdot \mathbf{p}_j \right) \times \mathbf{p}_i \right) \right. \\
 & \left. + i\sigma_j \cdot \left( \mathbf{p}_j \left( \mathbf{p}_i \frac{1}{r_{ij}} \cdot \mathbf{p}_i \right) \times \mathbf{p}_j \right) - \sigma_i \cdot \left( \mathbf{p}_i \left( \sigma_j \cdot \mathbf{p}_j \frac{1}{r_{ij}} \times \mathbf{p}_j \right) \times \mathbf{p}_i \right) \right] d_j M_j d_i M_i
 \end{aligned}$$

ここで、 $\sigma$ は Pauli のスピン行列、 $\alpha$ は微細構造定数である。他の定義は次式に示す。

$$\begin{aligned}
 M_i &= K_i (1 + b_i p_i Y_i) \frac{1}{\sqrt{1 + Y_i^\dagger Y_i}}, \quad d_i = K_i (b_i + p_i^{-1} Y_i) \frac{1}{\sqrt{1 + Y_i^\dagger Y_i}}, \\
 K_i &= \sqrt{\frac{e_{p_i} + 1}{2e_{p_i}}}, \quad b_i = \frac{1}{e_{p_i} + 1}, \quad e_p = \sqrt{1 + \alpha^2 p^2}
 \end{aligned}$$

従来の高次相対論では2電子項の扱いは平均場に対して何らかの相対論化を施す方法が採用されており、電子相関理論へ拡張する際に困難を伴う。

図1に He-like 原子の SCF エネルギーを DC 法からの差として示す。変換が exact で基底関数が complete であれば2成分理論は DC 法に一致する。1電子項と2電子項の両方に IODK 変換を施した IODK/IODK 法のエネルギーはグラフのスケールでは DC 法と完全に一致

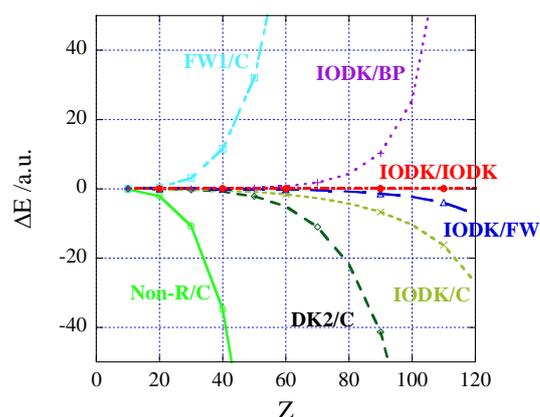


図1. He-like 原子の SCF Energy (Dirac 法との差)

しており、計算量の多い Dirac 法の代替法として利用できるであろう。

## 2. IODK/IODK 法に基づく核磁気遮蔽定数の計算

重原子核の核磁気遮蔽定数は、低次の相対論が容易に破綻する物性のひとつとして知られている。前節で述べた IODK 法が従来の高次相対論をどの程度に改善するかを検証する。磁場項の相対論化については省略し、計算結果のみを以下に示す<sup>3,4)</sup>。

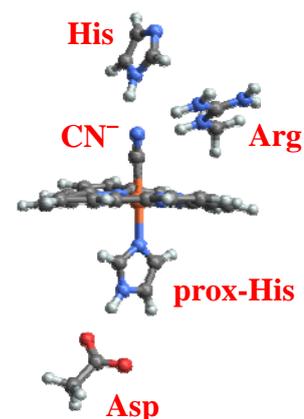
表 1. 種々の相対論レベルにおける核磁気遮蔽定数 (ppm) と DC 法との比較

Atom	Z	NR/C		DK1/C		DK2/C		IODK/C		DC
		nr		dk1		dk2		iodk		
He	2	59.89	(0.03)	60.02	(-0.18)	59.95	(-0.07)	59.95	(-0.06)	59.91
Ne	10	552.28	(0.86)	568.76	(-2.10)	558.07	(-0.18)	557.22	(-0.03)	557.06
Zn	30	2521.71	(6.44)	2949.01	(-9.41)	2668.26	(1.00)	2690.32	(0.19)	2695.32
Hg	80	9729.64	(39.56)	20953.72	(-30.17)	14345.80	(10.88)	15770.78	(2.03)	16097.41

Hg の場合、DK2/C の計算値は DC 法を基準として 10%程度の誤差を含む。一方 IODK/C 法ではその誤差が 2%程度に抑えられており、IODK/C 法がこの種の物性計算に有効であることを示している。IODK/IODK 法による改善は磁気遮蔽に関しては小さかった。

## 3. Heme の常磁性 NMR 化学シフト

多様な反応場を提供するヘム鉄周辺の配位子場を観測するために、小分子(CN<sup>-</sup>)をプローブとする NMR 測定が実施されている<sup>5)</sup>。我々はその理論的解析を進めるために、種々の heme 蛋白(Hb, Mb, HRP[図 2], HO, ...)モデル系を使った NMR 計算を実施した。CN アニオンの <sup>13</sup>C-NMR 化学シフトが heme 毎に異なる主要因は、proximal-His に水素結合するアミノ酸残基の効果であり、CN 側のアミノ酸や蛋白全体の構造変化が化学シフトに与える影響は minor factor であることがわかった。



## 4. 同位体分別係数の計算 —核サイズの電子的効果—

従来、同位体分別反応の平衡定数は、質量差に基づく振動効果が支配すると考えられてきたが、我々は精密な相対論的量子化学計算によって、核サイズの違いによる電子状態エネルギー差が主たる要因であることを明らかにした<sup>6)</sup>。

(1) M. Barysz, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.*, 1 2002, **16**, 2696.

(2) J. Seino and M. Hada, *Chem. Phys. Letters*, 2008, **461**, 327.

(3) J. Seino and M. Hada, *J. Chem. Phys.*, 2010, in press.

(4) J. Seino, W. Uesugi, M. Hada, *J. Chem. Phys.*, 2010, in press.

(5) H. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 5936.

(6) M. Abe, T. Suzuki, Y. Fujii, M. Hada, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 1643091.