

大規模分子系の磁氣的性質の解明に向けた分子理論の開発

(理研) 中嶋隆人

目的

私たちはこれまでに、ナノマテリアルやバイオマテリアルのような大規模な現実系の分子に対する化学的・物理的現象の解明を目指して、「次世代分子理論」の開発を行ってきた。ここでは、大規模分子系の電子状態計算に適した新しい「大規模分子理論」や、多彩な原子種からなる分子系の計算を実現するための「相対論的分子理論」を提案してきた。大規模分子理論としては、例えば、密度汎関数法 (DFT) に基づいた Gauss 型-有限要素 Coulomb 積分法 (GFC 法) という方法を私たちは最近提案した。DFT 法は軽い計算負荷ながらも比較的精度の高い計算が実現できるので、大規模分子系の計算に適した方法である。Gauss 型基底を用いた Kohn-Sham DFT 法において最も計算時間を必要とするのは 4 中心 2 電子反発積分を要する Coulomb 積分の計算であり、計算時間は分子の大きさ N に対して $O(N^4)$ のスケールで増大する。そこで大規模な分子系の計算を実現するためには、分子の大きさに対して計算時間が穏やかなスケーリングで比例する Coulomb 積分の近似計算法が必要である。GFC 法は、計算コストの高い 2 電子反発積分の計算を回避することで、Coulomb 積分を $O(N)$ で高速に計算する方法である。また、相対論的分子理論としては、Dirac 方程式に基づいた 4 成分相対論的分子理論とあわせ、RESC 法や高次 Douglas-Kroll (DK) 法に基づいた 2 成分型相対論的分子理論を提案してきた。

このように私たちは次世代分子理論として大規模分子理論や相対論的分子理論の方法論を提案してきたが、私たちの研究の一連の目標は実在系の分子の様々な現象の解明にあるので、すすんで開発した分子理論を現象論の解明に適用していきたい。そこで、本研究では、現実系の分子に対する NMR や EPR のような磁氣的性質を解明するための分子理論の開発を目的とする。

スピン-軌道相互作用を考慮した大規模 IGLO 法の開発

本研究を始めるのにあたり、GFC 法に基づいた DFT 法に対して SO 相互作用を変分的に考慮できるように 2 成分型に拡張した。この 2 成分型 SOGFC 法では、DK 法、RESC 法、Regular 近似 (RA) 法により十分な相対論効果を考慮することも可能である。SOGFC 法は非相対論の場合の GFC 法と同じ計算コストで、線形スケーリングを達成することができる。

多彩な原子種を含む大規模な分子の磁氣的性質の理論計算を実現するためには、いくつか

の問題点を解決しなければならない。例えば、周期表の下に位置する元素を含む分子の磁氣的性質を計算するためには、十分な相対論効果を考慮する必要がある。ハロゲン原子を含む分子系ではスピン-軌道 (SO) 効果が重要になることが知られている。また、NMR 化学シフト、磁化率、EPR の g 値のような磁氣的性質を計算する際には、ゲージ原点の選択に対して不変でなければならない。とりわけ、私たちが興味のある大規模な分子系に対しては、得られる結果がゲージ原点の選び方に大きく依存してしまう。本研究では、これらの問題点を解決するため、SO 相互作用を変分的に考慮した大規模分子理論に基づく IGLO 法を新たに開発した。IGLO 法は、局在化軌道に対して異なるゲージ原点を与えて (Individual Gauge for Localized Orbitals), ゲージ普遍性を近似的に満たす磁気遮蔽定数や磁化率に対する計算方法である。同様の方法である GIAO 法と比べ、計算負荷の高い 2 電子積分に対する磁場微分項が不要であるため、大規模分子に対する磁氣的性質の計算が可能になる。SO 相互作用を考慮した Hartree-Fock 法や DFT 法 (SOHF / SODFT) に基づく IGLO 法では、原子核 A の核磁気遮蔽定数 σ_A は、

$$\sigma_A = \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \phi_i^{(0)} \left| \hat{h}_{i,A}^{(\mu,\mathbf{B})} \right| \phi_i^{(0)} \right\rangle - 2 \sum_i^{\text{occ}} \left\langle \phi_i^{(0)} \left| \hat{h}_{i,A}^{(\mu)} \right| \phi_i^{(\mathbf{B})} \right\rangle$$

で与えられる。ここで、第 1 項は反磁性遮蔽項で、第 2 項には常磁性遮蔽項、フェルミ接触項、スピン-双極子項を含んでいる。第 2 項に含まれている磁場に関して 1 次で寄与する分子軌道 $\phi_i^{(\mathbf{B})}$ は通常、coupled perturbed KS 方程式を解くことにより得られるが、pure DFT の交換・相関汎関数を用いた場合は uncoupled の形で決定することが可能である。重原子を含む分子系の磁氣的性質の計算では、波動関数を計算する際に相対論効果を考慮するだけではなく、物性値計算に用いる演算子に対する相対論的補正、いわゆる picture change を考慮する必要がある。いくつかのグループにより、ベクトルポテンシャルに由来する演算子に対する相対論的補正項が導出されているが、新しいアプローチを本研究に際し開発した。詳細は発表当日に譲る。ここでは、SO 相互作用が重要になる典型的なテスト分子の CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) に対して ^{13}C 核磁気遮蔽定数の GFC-IGLO 法 (B97D/cc-pVDZ) による結果を示す。解析的積分を使った IGLO 法の結果とよく一致していることがわかる。当日は理論の詳細とあわせ、大規模分子の磁氣的性質の計算結果を紹介する予定である。

表: CH_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の ^{13}C 核磁気遮蔽定数に対するSO効果 (ppm)							
X	GFC/ no SO	X=Fとの 差	GFC	X=Fとの 差	解析積分	X=Fとの 差	X=Fとの 差(実験)
F	134.5	0.0	134.8	0.0	134.3	0.0	0.0
Cl	176.0	41.6	177.9	43.0	177.7	43.4	45.7
Br	186.8	52.4	198.9	64.1	198.7	64.4	61.7
I	189.3	54.8	227.9	93.1	228.0	93.7	95.3