

重元素化合物に対する相対論的構造最適化計算

(早大先進理工*, 早大理工研**, JST-CREST***, 京大 ESICB****) ○中嶋 裕也*, 清野 淳司*, 中井 浩巳***,****

Relativistic geometry optimization for heavy-element compounds

(*Waseda Univ., **JST-CREST, ***ESICB, Kyoto Univ.) ○Yuya Nakajima*, Junji Seino*, Hiromi Nakai***,****

【緒言】相対論効果は、量子化学計算を用いた重元素化合物の構造決定において、重要な要素である。この効果を簡便に考慮できる手法として、相対論的なポテンシャルを用いた有効内殻ポテンシャル (RECP) 法やモデルコアポテンシャル (MCP) 法がある。これまでにこれらの手法に基づいた重元素化合物の構造最適化が広く行われてきた。しかし、ポテンシャル法による相対論効果の取り扱いの適用限界は明らかでない。これを明らかにするには、高信頼性を有する相対論的計算手法を用いた重元素化合物に対する系統的な数値検証が不可欠である。我々はこれまで無限次 Douglas-Kroll-Hess (IODKH) 法[1]に局所ユニタリー変換 (LUT) を組み合わせることで、高精度かつ高速なエネルギー計算手法を開発してきた[2, 3]。さらにスピン非依存 (SF) ハミルトニアンを用いた解析的微分法の開発も行い、数値検証の結果、4成分相対論法と同程度の精度かつ非相対論と同等の計算時間で計算可能な手法であることを示してきた[4]。本研究では様々な軽・重元素を含み、種々の結合様式を有する化合物に対して、LUT-IODKH 法に基づく構造最適化計算を行う。これにより構造における相対論効果に関して詳細な知見を得ることを目標とする。さらに重元素ではスピン依存 (SD) 効果も重要であると予想されるため、SD ハミルトニアンに対する解析的微分計算手法の開発も行う。この手法を用いた系統的な数値検証により、SD 効果の構造に対する寄与を明らかにする。

【理論】SD-IODKH ハミルトニアンに対する Hartree-Fock エネルギーの解析的微分表現は以下のようになる。

$$\frac{\partial E}{\partial R_A} = \sum_{\omega, \omega', \mu, \nu}^{\alpha, \beta} D_{\mu\nu}^{\omega\omega'} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}^{\omega\omega'}}{\partial R_A} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\omega, \omega', \tau, \tau', \mu, \nu, \lambda, \rho}^{\alpha, \beta} D_{\mu\nu}^{\omega\omega'} D_{\lambda\rho}^{\tau\tau'} \left(\frac{\partial \langle \varphi_\mu \omega \varphi_\nu \tau \parallel \varphi_\lambda \omega' \varphi_\rho \tau' \rangle}{\partial R_A} \right) + \frac{\partial \mathbf{V}_{\text{nuc}}}{\partial R_A} + \sum_{\omega, \omega', \mu, \nu}^{\alpha, \beta} \sum_i \varepsilon_i D_{\mu\nu}^{\omega\omega'} \left(\frac{\partial S_{\mu\nu}^{\omega\omega'}}{\partial R_A} \right) \quad (1)$$

ここで E は全エネルギー、 R_A は原子 A の核座標、 $\omega, \omega', \tau, \tau'$ はスピン関数、 D は密度行列、 h は 1 電子ハミルトニアン、 φ は空間軌道、 \mathbf{V}_{nuc} は核間反発エネルギー、 ε_i は軌道エネルギー、 S は重なり行列を表す。式(1)は SD ハミルトニアンに基づいているため、スピンに関する制限を完全に取り除き、 α および β スピン関数の総和と空間軌道の総和で表される。一方、SF ハミルトニアンの場合、スピンを変化させる演算子が含まれないためスピンの方向を制限することが可能であり、空間軌道の総和のみで表される。また、LUT-IODKH 法において、式(1)の 1 電子ハミルトニアン行列の微分 $\partial h_{\mu\nu}^{\omega\omega'} / \partial R_A$ は次のようになる。

$$\frac{\partial}{\partial R_A} \langle \chi_\mu^A | \mathbf{h}_2^{\text{LUT}} | \chi_\nu^B \rangle = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial R_A} \langle \chi_\mu^A | \sum_{N \in A} \mathbf{V}_N^{\text{NR}} | \chi_\nu^B \rangle & (A = B) \\ \frac{\partial}{\partial R_A} \langle \chi_\mu^A | \mathbf{T}^{\text{NR}} + \sum_{N \in A, B} \mathbf{V}_N^{\text{NR}} + \sum_{N \in A, B} \mathbf{V}_N^{\text{SF}} + \sum_{N \in A, B} \mathbf{V}_N^{\text{SD}} | \chi_\nu^B \rangle & (A \neq B, R_{AB} \leq \tau) \\ \frac{\partial}{\partial R_A} \langle \chi_\mu^A | \mathbf{T}^{\text{NR}} + \sum_N \mathbf{V}_N^{\text{NR}} | \chi_\nu^B \rangle & (A \neq B, R_{AB} > \tau) \end{cases} \quad (2)$$

ここで \mathbf{T}^{NR} は非相対論 (NR) の運動エネルギー、 \mathbf{V}_N^{NR} は NR の核-電子ポテンシャル、 \mathbf{V}_N^{SF} および \mathbf{V}_N^{SD} は相対論的に変換された核-電子ポテンシャル (SF : SF 部分、SD : SD 部分)、 A, B は部分系 (ここでは特に原子とする)、 χ は基底関数、 R_{AB} は原子 AB 間の距離を表す。また、 τ は距離の閾値で相対論的に変換する範囲を決定し、 3.5 \AA とした。ここで、式(2)の 2 行目の \mathbf{V}_N^{SD} が 0 の場合に SF 計算となる。

【結果と考察】 Table 1 に第 4 周期から第 6 周期までの遷移金属を含む金属錯体の構造パラメータを周期ごとに示す。X-Y は原子 X と原子 Y の結合距離を表す。本研究ではハミルトニアンとして非相対論 (NR)、RECP (SDD)、MCP、SF-LUT-IODKH を使い、計算レベルは B3LYP とした。NR および LUT-IODKH では基底関数として非縮約型 DKH3-Gen-TK/NOSeC-V-TZP を用いた。また、RECP では第 3 周期までの元素の基底関数として cc-pVTZ を用いた。 Δr は NR からの差分、つまり相対論効果の結合距離への影響を表す。この結果から、MCP 以外、相対論効果を考慮した手法ではすべて結合距離が短くなり、族番号の増加とともに相対論効果の影響が大きくなる。特に 12 族 (Zn, Cd, Hg) では、同周期の他の族と比べて顕著に結合距離が短くなる。また RECP、MCP、LUT-IODKH では、各錯体に対して相対論効果の寄与の程度が異なる。すなわち第 4 周期元素では、結合距離の差分が 0.005 \AA 程度とほぼ一致していることから、相対論効果の寄与はいずれの手法でも同程度である。第 5 周期元素では、族番号が大きくなるにつれて MCP と LUT-IODKH の差分が大きくなる一方、RECP と LUT-IODKH の差分がほぼ一定である。また第 6 周期元素では、MCP と LUT-IODKH の結合距離の差分が 0.01 \AA 程度であり、RECP と LUT-IODKH の結合距離の差分が最大で 0.005 \AA である。当日はこれらの結果を結合様式の観点からも考察し、どのように相対論効果が影響しているのかを議論する。さらに系統的に変化させた分子種を用いて、SD 効果の構造に対する寄与についても議論する予定である。

Table 1. Geometry parameters for transition metal complexes calculated by NR, RECP, MCP and LUT-IODKH at the B3LYP level.

Period	Group	Complex	Parameter	NR	RECP		MCP		LUT-IODKH	
					r	$\Delta r^{1)}$	r	$\Delta r^{1)}$	r	$\Delta r^{1)}$
4	4	TiOCl ₂	Ti-O	1.598	1.593	(-0.005)	1.601	(0.003)	1.595	(-0.003)
			Ti-Cl	2.239	2.232	(-0.007)	2.237	(-0.002)	2.236	(-0.003)
	8	Cr(CO) ₆	Cr-C	1.926	1.920	(-0.006)	1.931	(0.005)	1.920	(-0.006)
5	12	ZnMe ₂ ²⁾	Zn-C	1.958	1.945	(-0.013)	1.933	(-0.025)	1.942	(-0.016)
	4	ZrBr ₄	Zr-Br	2.495	2.495	(0.000)	2.494	(-0.001)	2.488	(-0.006)
	8	RuO ₄	Ru-O	1.693	1.682	(-0.011)	1.687	(-0.006)	1.681	(-0.012)
6	7	Re(CO) ₅ Br	Re-C (Eq.) ⁴⁾	2.077	2.023	(-0.054)	2.004	(-0.073)	2.022	(-0.055)
			Re-C (Ax.) ⁵⁾	1.995	1.944	(-0.051)	1.929	(-0.066)	1.944	(-0.051)
			Re-Br	2.703	2.656	(-0.047)	2.633	(-0.070)	2.652	(-0.051)
	8	OsO ₄	Os-O	1.737	1.697	(-0.040)	1.684	(-0.053)	1.700	(-0.037)
	12	HgMe ₂ ²⁾	Hg-C	2.247	2.123	(-0.124)	2.111	(-0.136)	2.118	(-0.129)

¹⁾ Difference in bond length from NR. ²⁾ Me = CH₃. ³⁾ Et = CH₂CH₃. ⁴⁾ Equatorial. ⁵⁾ Axial.

【参考文献】

[1] M. Barysz and A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **116**, 2696 (2002). [2] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **136**, 244102. (2012) [3] J. Seino and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **137**, 144101 (2012). [4] Y. Nakajima, J. Seino, and H. Nakai, APCTCC6, PSS(S-B), July, 2013.