

## 1G06

### 重原子分子における対角ボルン-オッペンハイマー近似補正

(首都大院・理工\*, アイオワ州大\*\*) ○阿部穰里\*, 今福裕史\*, Mike W. Schmidt\*\*, 波田雅彦\*

### Diagonal Born-Oppenheimer approximation in heavy element molecules

(Tokyo Metropolitan Univ. \*, Iowa State University \*\*)

○Minori Abe\*, Yuji Imafuku\*, Mike W. Schmidt\*\*, Masahiko Hada\*

**【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、式(1)のように、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。

$$E_{DBOC} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \left( \int \psi_e^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_A^2 \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d\mathbf{r} \right) \quad (1)$$

ここで  $A$  は原子核を表わすラベル、 $M_A$  は核  $A$  の質量、 $\mathbf{r}$  は電子座標を表し、 $\mathbf{R}$  はパラメータ化された核座標を一般化して表している。

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、重力場補正項を検出するための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<sup>1</sup>。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<sup>2</sup>。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、これまで全く数値的な報告がなかった。そのため、周期表全体にわたる原子を含む分子に対してどのように DBOC 項が変化するかを系統的に調べた。

**【方法】** 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った。まずは①原子の DBOC エネルギー( $E_{DBOC}$ )を相対論と非相対論で比較した。さらに②HX 分子のポテンシャル曲線、③HX、 $X_2$ 、AtX 分子 (X は 17 属と 1 属原子) の平衡核間距離や調和振動数、④HX 分子の生成熱 (X はハロゲン)、⑤アンモニア、水型分子 ( $XH_3$ ,  $H_2X$ ) の傘反転障壁エネルギー、⑥メチレン型分子 ( $XH_2$ ) の 1 重項-3 重項間の励起エネルギー、⑦ Rn 原子の内殻励起エネルギーを検討し、X の重原子効果が各プロパティにおける DBOC の補正に対してどのような影響を与えるか調べ考察した<sup>3</sup>。すべての計算は独自に改良した GAMESS に基づいて行ったが、特にこの重原子系分子の DBOC 計算のために、高次の角運動量基底関数を含む 2 電子積分に対する核座標微分プログラムを新たに加える必要があった。

**【結果・考察】** 図 1 は閉殻原子の  $E_{DBOC}$  を非相対論レベルと IOTC レベルで比較した図である。式(1)をみると、 $E_{DBOC}$  の表式では原子核の質量数を分母に持つため、重原子になるにつれて小さくなる印象を持ってしまいがちだが、実際には原子番号に対して増加し、相対論では  $Z^{1.25}$ 、

非相対論では $Z^{1.17}$ とスケールしている。この理由は、 $E_{\text{DBOC}}$ が分母の核質量 $M$ 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。

(核座標2次微分項は、原子の計算では、電子の運動エネルギー項を核質量で割った項を主要な項として包括している。また電子の運動エネルギー項を、ビリアル定理から全エネルギーに対応させ、さらに水素様原子の全エネルギーが $Z^2$ にスケールすることを用いれば、核座標2次微分項が $Z^2$ にスケールすることが確かめられる。)

重原子になるにつれて $E_{\text{DBOC}}$ 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。しかしながら重原子を含むほど補正の絶対値が大きいため、その変化も大きくなる可能性は否定できない。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、Xの重原子効果がどのように物性値に影響を与えるか調べた。これらの物性に関しては、 $X_2$ やXAtにおいてはXが重原子になるにつれて、DBOCの寄与が小さくなることがわかった。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 $H_2X$ の傘反転障壁エネルギーやHX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。

さらに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いことが確認できた。このことからDBOCは、内殻軌道に最も影響を与える量であることがわかる。これは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からも納得できる。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を考えれば、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考えられる。さらに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の物性値への影響は、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しない。以上の考察から、HX系分子ではX依存性が見られないが、AtXや $X_2$ 分子ではXが重原子になるほどDBOCの影響が弱まるという我々の計算結果を、矛盾なく説明することができた<sup>3</sup>。

[文献]<sup>1</sup> 山田裕貴, 京都大学修士論文, 2012. Kato, S et al. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 2012, 86, 043411. <sup>2</sup>Y. Imafuku et al. J. Comp. Chem. Jpn. 13, 229, 2014. <sup>3</sup> Y. Imafuku et al. J. Phys. Chem. A. 120, 2150, 2016.

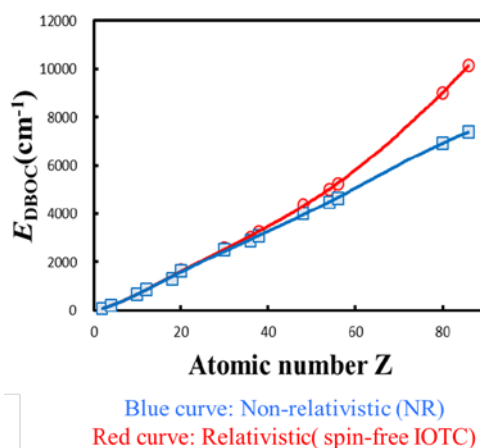


図 1. 閉殻原子の  $E_{\text{DBOC}}$