

# Development of relativistic electronic structure theory for solvated molecules based on the integral equation theory of molecular liquid

金丸, 恒大

<https://hdl.handle.net/2324/6787406>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 金丸 恒大

論 文 名 : Development of relativistic electronic structure theory for solvated molecules based on the integral equation theory of molecular liquid  
(分子性液体の積分方程式理論に基づく溶液内分子の相対論的電子状態理論の開発)

区 分 : 甲

### 論 文 内 容 の 要 旨

原子・分子における相対論効果は光速に近い速度で動く内殻電子に起因し、原子番号の大きな元素を含む分子の構造や性質に大きな影響を与える。相対論効果を電子状態理論を用いて取り扱うためには非相対論的な Schrödinger 方程式ではなく相対論的な Dirac 方程式を用いる必要がある。一方、現代の量子化学計算においては、重元素を含む系の化学反応などを高精度な計算によって明らかにするには、上述の相対論効果に加えて、電子相関効果、溶媒効果の二つについても同時に考慮することが望まれる。そのために、これまで非相対論的な電子相関理論の多くが相対論的四成分法へと拡張されてきた。また、溶媒効果については 2015 年に連続体モデルを用いた手法が相対論的四成分法へと拡張された。連続体モデルは溶質・溶媒間の静電相互作用を効率よく計算できる一方で、水素結合のような溶媒の分子性に由来する相互作用を記述することはできない。このような相互作用を記述できる溶媒和モデルとして分子性液体の積分方程式理論が提案されている。この分子性液体の積分方程式理論を溶媒和モデルとして採用することにより、より詳細な溶質・溶媒間の相互作用の記述が可能となり、相対論的四成分法の適用範囲が広がることとなる。また、このように溶媒効果を取り入れた相対論的四成分電子状態理論の発展の一つとして、相対論的二成分法への拡張が考えられる。相対論的二成分法は、Dirac 方程式の四成分のうち正のエネルギー解に相当する二成分スピノールを数学的に分離する手法である。相対論的二成分法は四成分法と比較して計算量負荷が小さく、その特長から量子化学計算で広く利用されている。しかしながら、四成分波動関数を二成分へと分離する際の変換に由来する描像変化誤差と称される相対論的二成分法固有の誤差が生じることが知られている。特に核磁気共鳴などの原子核近傍の電子密度が重要な物性では、この誤差が許容できない。このため、相対論的二成分法による溶液中の分子物性の高精度な計算において、描像変化誤差の補正は重要な課題の一つとして認識されている。このような背景を踏まえ、本学位申請論文は、溶媒効果を含む相対論的電子状態理論に係る三つの研究を行い、その成果をまとめたものである。

#### 1. 積分方程式理論に基づく相対論的四成分電子状態理論の開発

溶媒の分子性を考慮できる理論として分子性液体の積分方程式理論があり、これを分子の電子状態理論と組み合わせた手法は溶液中の分子を調査するのに広く用いられる。本研究では、分子性液体の積分方程式理論の一つである参照相互作用点モデル (reference interaction site model; RISM)

理論と相対論的四成分平均場理論である Dirac–Hartree–Fock (DHF) 法との連成手法 DHF/RISM-SCF 法の開発を行った。本手法を適用し、ヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) 分子、ヨウ化物イオン ( $\text{I}^-$ ) および 16 族元素二水素化物 ( $\text{H}_2\text{X}$ ) について調査を行った。 $\text{CH}_3\text{I}$  分子では、溶媒の分布関数においては非相対論と相対論の結果の差異は小さいが、スピン・軌道相互作用に由来する分子軌道準位の分裂が確認され、相対論的手法である本手法の有効性を示した。また、 $\text{H}_2\text{X}$  分子では、高周期元素ほど電気陰性度が小さくなるため極性溶媒との相互作用が減少することが予想されるが、本手法によって得た溶媒の分布関数と自由エネルギー成分解析の結果からこの予想を実証することに成功した。これらにより、本手法の重元素を含む溶液内分子への有効な適用性を明らかにした。

## 2. 積分方程式理論に基づく相対論的四成分電子状態理論の化学反応への適用

前章で開発した手法を溶液内の Menshutkin 反応 ( $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{I}^-$ ) へ適用し、化学反応への適用性を調査した。Menshutkin 反応に対し、固有反応座標に沿った自由エネルギー曲線を作成し、自由エネルギー成分解析を行った。この反応では、反応物ではどちらの分子も中性であるが、生成物においては陰イオンのヨウ化物イオンと陽イオンのアンモニウムイオンに分離する。異種イオン同士の静電引力のため、気相中ではこの反応は吸エルゴン反応であるが、水溶液中においては、溶媒効果によってイオンが強く安定化され、その結果、発エルゴン反応となる。固有反応座標に沿った自由エネルギー曲線の成分解析は、水溶液内の反応では、反応の進行に伴い溶質分子全体の電子状態エネルギーは不安定化する一方で溶媒和自由エネルギーがそれ以上に安定化していることを示し、発エルゴン反応となる理由を明らかにした。本手法 (DHF/RISM-SCF 法) は、水溶液中の自由エネルギーの特性をよく表現しており、本手法の重元素を含む化学反応へ適用が有効であることを示した。

## 3. 擬縮退摂動論に基づく相対論的二成分法の開発

相対論的二成分法の一つとして Douglas–Kroll (DK) 法が広く使用されている。従来の DK 法では、四成分から二成分へと変換する変換の変換行列がユニタリ行列の積で表現される。これを逐次的に計算することは、その計算量が指数的に増大する問題を含んでいる。2009 年にこの計算量を多項式的計算量に縮小する計算手法が報告された。この手法では中間行列を導入することで変換全体を行列の積から行列の和に置き換えることに相当する。この手法は、摂動論の立場からは、擬縮退摂動論により Dirac ハミルトニアンをブロック対角形へと変換するものとみなすことができる。本研究では、これを一般化し、擬縮退摂動論に基づく相対論的二成分法を定式化した。通常の擬縮退摂動論の枠組による定式化に加えて、全空間変換型ハミルトニアンの提案を行った。この変換では、有効ハミルトニアンに、より高次の寄与が含まれるため、通常の擬縮退摂動論と比較してより速い収束がと精度の向上が可能である。定式化した相対論的二成分法を一電子系 ( $Z=80$  の水素様原子)、および、多電子系 (ラドン原子) に適用した。その結果、一電子系、多電子系いずれも摂動級数は発散せずに収束した。また、全空間変換型のハミルトニアンが通常の擬縮退摂動論の有効ハミルトニアンよりも高速に収束し、精度が向上していることを数値的に実証した。