学位論文題名

Composite Natural Orbital法の開発とホルフィン分子への応用

学位論文内容の要旨

<序> 配置相互作用 (CI) 法は現在分子の電子状態を求めるために最も広く使われている計算方法の一つである。広く用いられる理由としては、変分原理に従うこと及び比較的概念が簡単であることやアルゴリズムが進歩したことなどが上げられる。一方、CI法の大きな欠点として、基底関数の規模や電子数の増加につれて電子配置状態関数 (CSF) の数が膨大になり、計算が困難になってしまうことがある。その対策として CI 展開を途中で打ち切ることが考えられる。CI に用いる分子軌道として、HF 軌道がよく用いられるが、HF 軌道の非占有軌道は電子相関を記述するには不適當である。そのため CI 展開を途中で打ち切ると著しく計算精度が落ちてしまう。従って効率の良い CI 計算を行うためには収束を早める軌道を導入することが望ましい。収束の速い軌道と考えられているものに自然軌道 (NO) があり、NO による CI 波動関数の展開が最も速い展開であることが二電子系において証明されており、多電子系においても収束が速いことが経験的に知られている。しかし NO は CI 計算の結果得られるものであり予め得ることはできない。そこで本研究では NO に似た軌道を得る方法として Composite Natural Orbital (CNO) を提唱し、ブタジエン、ベンゼンでその有効性を確かめ、ホルフィンの CI 計算に応用した。

<CNO 法> 分子は原子や小さな分子の組み合わせで構成されていると考えることができる。そこで全体系の電子相関を表す軌道を部分系の電子相関を表す軌道の線形結合で有効に表せるならば、部分系の CI 計算で得られた NO を用いて全体系の電子相関軌道を効果的に構成することができると期待される。

次に、部分系の軌道を全体系の軌道に合成する一般的な手続きを説明する。

1. 全体系の各状態の占有軌道 ϕ_i ($i = 1, \dots, n$) を HF 計算、SCI 計算もしくは MCSCF 計算等により求める。
2. 部分系の基底状態の CI 計算を行い NO の二重占有軌道部分を捨て NO の電子相関軌道 ψ_j ($j = 1, \dots, m$) を求める。
3. (2) で得た軌道から対称操作により全体系に対する電子相関軌道を構成する。この手続きを説明する:

(2) で得た部分系の NO セットを $\psi_i^{(\kappa)}$ とする。ここで κ は部分系の既約表現、 i は既約表現 κ に属する軌道の番号を示す。CI 計算で得られた $\psi_i^{(\kappa)}$ は $\psi_i^{(\kappa)} = \sum_j C_{ij}^{(\kappa)} \chi_j$ と書くことが出来る。ここで χ_j は原子軌道、 $C_{ij}^{(\kappa)}$ は CI により得られた NO として決定された展開係数を表わす。次に、全体系の既約表現 μ に対する射影演算子を $P^{(\mu)}$ とする。部分系の NO は、全体系の既約表現に対する射影演算子を作用することにより

$$P^{(\mu)} \psi_i^{(\kappa)} = \sum_R \Gamma^{(\mu)}(R) P_R \psi_i^{(\kappa)} = \sum_j C_{ij}^{(\kappa)} \sum_R \Gamma^{(\mu)}(R) P_R \chi_j$$

のように、全体系の対称軌道として表わすことができる。但し、 P_R は全体系の対称操作、 $\Gamma^{(\mu)}(R)$ はその既約表現 μ の表現を表す。また χ_j が全体系の基底に含まれていなければ $P_R \chi_j = 0$ とする。

4. (3) で求めた電子相関軌道を、以下の手順で並び換える： ψ_j の占有数を N_j とすると、 ψ_j に対して次の指標 S_j

$$S_j = N_j \left| \psi_j - \sum_{i=1}^n \phi_i \langle \phi_i | \psi_j \rangle \right|^2$$

を定義して、 S_j の大きい順に ψ_j を並び換える。これは電子相関に有効で、かつ占有軌道に似ていない軌道の順に並び換えることを意味する。

5. (4) で得た電子相関軌道を各状態の占有軌道に対して S_j の大きい順に Schmidt の直交化を行なって一つの軌道の組を作る。合成系の各状態の電子相関軌道はこのようにして得られた軌道の組を共通に用い、占有軌道には各状態の HF 軌道を用いる。この軌道の組を CNO と呼ぶ。

<ブタジエンの CI 計算> CI 計算は valence 状態の 1^1A_g 、 1^3A_g 、 1^3B_u と Rydberg 状態の 2^1A_g と V 状態の 1^1B_u に対して、部分系をエチレンとした CNO と、更に比較のため HF の非占有軌道をそのまま用いた計算も行った。基底関数は split-valence タイプの MIDI-4 を用い、更に炭素原子に対して 2 個の拡がった p 関数を加えた。総軌道数は σ 軌道が 56 個で、 π 軌道が 16 個である。CI 計算は炭素原子の内殻を固定し、 σ 電子に対して 1 電子励起、 π 電子に対して 1、2 電子励起を行った。以下、計算の種類を指定するために、 σ 、 π 電子に対する電子相関用軌道数 (N_σ/N_π) を用いる。軌道を制限しない計算 (37/12) では摂動選択により重要な CSF を選択して CI を行い、考慮しない CSF からの寄与は二次の摂動法により求めた。軌道を制限した CI 計算 (14/7) では CSF の数は約 5 分の 1 になる。軌道を制限していない計算を基準にして HF 軌道と CNO を用いた (14/7) を比べると、表 1 に示すように前者では 0.62 ~ 3.83eV も差が生じるのに、後者は 0.05 ~ 0.13eV しか違わない。これは CNO を用いることにより、HF 軌道を用いるより遥かに速く CI が収束することを示す。

<ベンゼンの CI 計算> 次にエチレンを環状に組み合わせた分子であるベンゼンに対して CNO 法を適用してみる。CI 計算は基底状態、 $T_1 \sim T_3$ 、 $S_1 \sim S_3$ 状態に対して行った。基底関数はブタジエンの計算で使用したものと同一である。核配置は基底状態の平衡核配置を用いた。 σ 、 π 軌道数はそれぞれ 78、24 個である。電子配置は基底状態に対して $(1a_{2g})^2(1e_{1g})^4$ 、励起状態に対して $(1a_{2u})^2(1e_{1g})^3(1e_{2u})^1$ である。占有軌道は基底状態に対して HF を用い、励起状態に対してはそれぞれの状態に対応する 1 電子励起 CI によって決定された。この場合、(58/21) の計算が軌道を制限しない計算に対応する。また π 軌道に対しては軌道を占有数が 0 ~ 2 までと 0 ~ 1 まで許される部分に分割した。そして σ 軌道数を 36 個に固定し、分割の境界を変え 3 種類の計算 (36/17、13、9) を行った。上記の CI 計算では次元数が数十万次元になるので、閾値を -50 μ H とし摂動選択を行った。捨て去った CSF のエネルギー低下への寄与は二次の摂動により見積もった。表 2 に励起エネルギーに対する計算値を掲げる。各状態に対し、(58/21) と (36/9) の計算値を比較すると約 0.2eV しか差がないことが分かる。上記の計算結果より、ベンゼン分子の CI 計算に CNO を用いることは非常に有効であることが確認できた。

<ボルフィンの CI 計算> ボルフィンの吸収スペクトルは可視部の Q バンドと紫外部の B(Soret) バンドに大別される。過去に行われた非経験的方法によるこれらの状態の計算としては、最小基底関数を用いた多参照関数からみた π 、2 電子励起 (SD) CI 計算がある。しかし、励起エネルギーの計算値と実験値との一致は良くない。この原因は最小基底関数を用いていること、 π 電子の電子相関しか考慮されていないことがあげられる。本研究では一重項状態である Q、B 状態、三重項状態に対して split-valence 型の基底関数による CNO を用いた σ π SD CI 計算を行った。基底関数は C、N に対して Duijneveldt の 9s5p を split-valence に縮約したものをを用いた。またピロール環の中心には広がった p π 軌道を置いた。核配置はテトラフェニルボルフィリンの結晶解析の結果よりボルフィン環が D_{4h} になるように定めた。σタイプ

の軌道数は 172 個、 π タイプは 52 個である。CI 計算に用いた占有軌道は基底状態に対しては HF 軌道、励起状態に対しては各々の状態に対応する 1 電子励起 CI 計算によって得られた自然軌道である。全ての軌道を用いて $\sigma\pi$ SDCI 計算を行うことは困難なので、1s と 2s を frozen core とした。さらに CNO 法により、電子相関軌道として 2,5-dimethylenepyrrole の基底状態のエネルギー低下に重要な NO を用いて 102 個ある σ 電子相関軌道から有効と考えられる電子相関軌道 40 個を得た。生成された CSF は 40 万から 140 万個で、二次の摂動エネルギー選択により閾値 $-5\mu\text{H}$ で 2 万から 4 万個の CSF を選択して CI を行なった。但し 1 電子励起配置は全て取り込んだ。選択外の CSF の寄与は二次の摂動により推定した。一重項、三重項状態に対する計算結果は表 3 に示した。Q、B 状態に対する $\sigma\pi$ SDCI は非常に良く実験値を再現している。最小基底関数による π SDCI と split-valence による π SDCI を比較すると最大で 0.7eV、 π SDCI と $\sigma\pi$ SDCI では最大で 1.0eV の改善がみられる。この結果より Q、B 状態を記述するためには少なくとも split-valence 以上の基底関数を用いて π 電子及び σ 電子の電子相関を考慮する必要があることがわかる。 1^3B_{3u} 、 1^3B_{2u} 、 2^3B_{3u} 、 2^3B_{2u} 状態は最小基底関数による π CI 計算の結果とは異なりいずれも $1^1B_{3u}(Q_x)$ 状態より下に存在すると予想される。

従来、Q、B 状態はポルフィン環の π 電子励起に基づく、Gouterman の 4 軌道モデルで説明されてきた。4 軌道モデルとはこれらの励起状態の波動関数が HOMO とその一つ下の軌道 ($2a_u$ 、 $5b_{1u}$) から、LUMO とその上の軌道 ($4b_{2g}$ 、 $4b_{3g}$) に電子が励起したような電子配置の線形結合で大体表わすことができるといものである。しかし今回の SDCI 計算で得られた波動関数を解析した結果、Q 状態は 4 軌道モデルで記述されるが、B 状態はモデルとは異なり、対応する波動関数の主電子配置は $5b_{1u}$ 軌道から電子が励起するのではなく、 $4b_{1u}$ 軌道から励起することが分かった。さらに B 状態は σ 電子の電子相関を取り込むことによって Q 状態に比較して π 電子分布がかなり変化することが分かった。一方 Q、B 状態に対応する三重項状態はともに 4 軌道モデルに従い σ 電子の電子相関を取り込んでも π 電子分布がほとんど変化しない。

<結論> 大きな分子を部分系の組み合わせと考えることにより作った CNO が大きな系の CI 計算に非常に能率的で有効な方法であることが分かった。また、現在の計算機事情では何の工夫もせずに実行することが不可能なポルフィンの CI 計算を CNO を適用することにより有効に実行することができ、電子状態につき一、二の新しい解釈を提出した。

表 1: ブタジエンの励起エネルギー (eV)

状態	full basis	CNO	HF
	(37/13)	(14/6)	(14/6)
2^1A_g	7.24	7.33	4.74
1^1B_u	6.71	6.81	6.09
1^3A_g	5.07	5.20	1.24
1^3B_u	3.53	3.58	2.74

表 2: ベンゼンの励起エネルギー (eV)

状態	(58/21)	(36/17)	(36/13)	(36/9)	実験値
	S_1 $^1B_{2u}$	5.15	5.15	5.20	
S_2 $^1B_{1u}$	6.50	6.50	6.57	6.66	6.20
S_3 $^1E_{1u}$	7.35	7.36	7.46	7.58	6.95
T_1 $^3B_{1u}$	3.89	3.89	3.93	3.98	3.95
T_2 $^3E_{1u}$	4.68	4.69	4.73	4.79	4.45
T_3 $^3B_{2u}$	5.70	5.73	5.77	5.85	5.60

表 3: ポルフィンの励起エネルギー (eV)

状態	minimal		split valence		実験値
	π SDCI	π SDCI	$\sigma\pi$ SDCI	$\sigma\pi$ SDCI	
Q_x 1^1B_{3u}	2.25	2.27	1.97	2.02	2.02
Q_y 1^1B_{2u}	3.45	2.94	2.40	2.39	2.39
B_x 2^1B_{3u}	4.65	4.27	3.41	3.15	3.15
B_y 2^1B_{2u}	5.23	4.50	3.24		
T_1 1^3B_{3u}	2.14	2.11	1.49	1.58	1.58
T_2 1^3B_{2u}	1.77	1.85	1.65		
T_3 2^3B_{3u}	3.18	2.49	1.79		
T_4 2^3B_{2u}	2.35	2.17	1.86		

学位論文審査の要旨

主査 教授 佐々木 不可止

副査 教授 山口 兆

副査 教授 小中 重弘

配置間相互作用 (CI) 法は、分子の電子状態を求める優れた方法として広く用いられている。その主な理由としては、

1) 原理的には基底及び励起状態について真の解にいくらかでも近い解を求めることができ、実際にもこの方法を十分に注意して適用すれば電子状態について信頼できる結果を得ることができること、

2) 概念が簡明であって高速計算機による大規模計算に適し、この方法に基づく高度に発達したプログラム・システムが存在すること、

などが挙げられる。

しかし、基底関数の規模や電子数が増加すると電子状態を記述する基底関数の数が急速に増大し、CI 法による大きな系についての計算は困難ないし実行不可能となる。もし収束性の良いことで知られている「自然軌道」を分子軌道として用いることができるならば CI 法の適用範囲は拡大するが、自然軌道は CI 計算の結果として得られるものであり、計算を行う前に予めこの軌道を知ることはできない。

申請者は、自然軌道に近い軌道を得る方法として Composite Natural Orbital (CNO) 法を開発し、それが大きな分子の電子状態の研究にきわめて有用であることを示した。本論文では、はじめに分子に対する非経験的理論、特に CI 法に於ける電子相関を記述する為の軌道について考察し、分子全体系の電子相関を記述するのに適した軌道を、部分系の基底状態の波動関数から得た自然軌道より構成する方法 (CNO 法) を提示した。

次に、CNO 法の精度に関する定量的な検討を行うため、以下の計算を行った。まずエチレンの自然軌道から得た CNO を用いて、ブタジエンおよびベンゼンについて原子価型、リドベルグ型および両者の混合よりなる励起状態を求め、比較的少数の CNO によって 0.2eV 程度の精度で励起エネルギーを再現できることを見いだした。さらに、フリーベースポルフィンの電子状態を求める予備計算として、ピロール分子の自然軌道から得た CNO によるバイピロール分子についての CI 計算を行い、CNO を縮約することの励起エネルギー、イオン化エネルギーに対する影響を調べ、フリーベースポルフィンのための CNO の組を決定した。

終わりには本論文の主目的として、フリーベースポルフィンの 1 重項状態である Q および Soret 状態、3 重項状態

およびイオン化状態の電子構造をCNO法によって求めている。ここで得られた主要な結論は

1) 従来、BおよびSoret状態は共にそれぞれ近似的に2重縮退したHOMO、LUMO間の励起によるとする、よく知られたGoutermanの4軌道モデルで説明されてきたが、Soret状態は第5の軌道 $4b_{1u}$ からの励起が主電子配置であること、

2) 電子相関を記述するための原子軌道として最小基底関数を用いると、split-valence型の基底に比して励起エネルギーについて1eV前後の誤差を生じ、定量的な議論には適さないこと、

3) π 電子および $\sigma-\pi$ 電子間の電子相関に加え、 σ 電子間の電子相関を取り入れてはじめて励起準位間の相対的な関係を正しく再現できること—このことは $\sigma\pi$ 分離の仮説が成り立たないことを示す—、である。

申請者は、本論文においてフリーベースポルフィンの励起状態の電子構造を詳細に解明した。この解析はCNO法によって初めて可能となったもので、CNO法の開発、およびその適用により得られた知見は、共にこの分野の研究の発展に大きな貢献をするものである。よって、審査員一同は、申請者が理学博士の学位を得る充分の資格を持つものと認定した。