

学 位 論 文 題 名

局在化自然軌道の開発と分子計算への応用

学位論文内容の要旨

第 1 章 はじめに

近年、電子計算機の飛躍的な高速化等により、原子、分子に対する量子化学計算が普及し、化学、物理、生物学等の様々な分野において重要な役割を果たすようになってきた。量子化学計算において、系の波動関数を 1 個の行列式で近似する Hartree-Fock(HF) 法がよく行われる。しかしながら、遷移金属を含む系あるいは励起状態等においては電子相関が重要となり、HF 法では信頼性のある結果を得ることができない。

電子相関を考慮する方法の代表的なものとして配置間相互作用 (CI) 法がある。CI 法では波動関数を、複数の電子配置の重ね合わせによって表す。CI 法は、概念的に簡潔である、効率的なプログラムコードが開発されている等の理由から、電子相関を扱う手法として最もよく用いられている。しかしながら、CI 法を始め電子相関を考慮する方法における重大な問題の一つは、系の大きさに伴う計算量の急激な増加である。

本研究では、電子相関を効率的に表す 1 電子軌道関数を提案する。この軌道関数は、部分系の密度行列によって定義され、部分系に局在化し、さらに部分系の自然軌道としての性質を合わせ持つ。以後、この軌道関数を局在化自然軌道 (Localized Natural Orbital; LNO) と呼ぶ。

第 2 章 自然軌道と局在化軌道

電子相関を効率的に表す最も優れた軌道関数は、自然軌道であることが、よく知られている。自然軌道は、1 体の密度行列の固有関数として定義される。したがって、波動関数が分かればはじめで得られるものであり、計算の遂行以前に知ることはできない。そこで、様々な近似的な自然軌道を得る方法が提案されている。その中の一つで本研究の考え方の元になっている方法として、山本等による CNO 法がある。この方法では系を数個の部分系から成る全体系と考え、CI 計算で用いる軌道として、部分系の CI 計算で得られた自然軌道から合成した軌道を空軌道として用い、占有軌道には全体系の HF 軌道を用いる。CNO は自然軌道と同様に良い性質を持つことがブタジエン、ベンゼン、ボルフィン等に対する CI 計算によって示された。

電子相関を効率的に考えるもう一つの方法として、局在化軌道の利用がある。励起電子配置を系の一部分に局在化した軌道によって表現すれば、空間的に離れた軌道を占有する電子間の相関、あるいは、空間的に離れた軌道への励起は、直観的に電子相関に重要な寄与はしないと考えられる。計算からこのような励起を除外することにより、精度を落とさなく計算の規模を縮小することが可能である。このような考え方から行われた研究に、Sæbø と Pulay の開発した計算方法がある。彼等は、Boys 等の方法で求めた局在化軌道を用い、ブタジエン等の CI 計算でその有効性を示した。

本研究で提唱する LNO は、先の部分系で決められた自然軌道を、局在性を保持したまま、占有軌道も空軌道も全体系へ移植することにより、自然軌道と局在化軌道の性質を合わせ持つ軌道である。

第3章 対応軌道変換

まず、部分系の自然軌道をなるべくよく再現するように、全体系の軌道を変換することを考えた。このように、ある軌道の組と別の軌道の組をなるべくよく似るようにする線形変換として、Amos と Hall によって考案された対応軌道変換がある。この対応軌道変換を用いて、HF 法で得られた占有軌道と空軌道を、部分系の自然軌道に似るように変換した。その際、占有軌道と空軌道は別々に変換する。得られた軌道は、各部分系によく局在化した。この局在化軌道の有用性を確かめるために、有機強磁性体のクラスターモデルとしてメチレン 2 量体、ニトロキシドラジカル 2 量体を用いた計算を行った。そこでは、ハイゼンベルグのスピンハミルトニアンのパラメーターである有効交換相互作用を求め、局在化軌道の性質を利用して、精度をあまり落とすことなく計算規模を縮小することに成功した。

第4章 局在化自然軌道

3章で提案した対応軌道変換による局在化の方法には原理的な困難があったため、それらを改善し、LNO を提案した。LNO は2章の CNO 法、3章の対応軌道変換による局在化と同様系を数個の部分系から成る全体系と考える。HF 法で得られた占有軌道及び空軌道を、部分系の局在化軌道に変換する。実際に LNO を得るための手続きの概略は下のようになる。

1. 各部分系に対する CI 計算を行い、密度行列を得る。
2. 占有軌道空間と空軌道空間のそれぞれにおいて各部分系の密度行列を対角化し、得られた固有関数を部分系に対する局在化軌道とする。
3. 異なる部分系に対して上の様にして得られた軌道の組は互いに非直交であるため、柏木、佐々木によって提案された、拡張 Löwdin 直交化の方法を用いて直交化する。この方法はよく知られた Löwdin 直交化の方法を各軌道に対する重みを導入することで一般化した方法であり、重みの大きな軌道ほど形が変わりにくいという利点がある。重みとしては上で得られた固有値を用いる。

LNO の有効性を示すために、ヘキサトリエンの基底状態と、 $\pi-\pi^*$ 励起による最低 1 重項及び 3 重項励起状態に対する CI 計算を行った。部分系としてエチレンを考え、上述の方法で HF 軌道を LNO に変換した。各励起電子配置を、電子相関を考慮する上で重要と思われる、部分系内の励起等から成る局在励起とそれ以外の非局在励起に分け、各励起電子配置の型の電子相関への寄与を解析した。その結果、非局在励起の寄与は非常に小さく、これを計算から除外しても相関エネルギーの 95% 以上は得られることが明らかになった。重要ではない LNO を除外し、さらに励起を局在励起に限定することにより、SDCI の次元数を約 6 分の 1 に減らし、各状態とも相関エネルギーの 93% 程度を再現することができた。さらに垂直励起エネルギーにおいては、誤差は 0.03eV 程度と低く押えられている。

第5章 まとめ

部分系に対する局在化軌道と自然軌道の性質を合わせ持つ LNO を提案した。LNO を用いることで大きな系に対しても、あまり計算精度を落さず計算の規模を縮小することができる。LNO は直交軌道であり、CI 法以外の電子相関を考慮する方法にも比較的容易に適用でき、また対称性の利用できない系においても有効であると考えられる

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 皓

副 査 教 授 小 中 重 弘

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 助 教 授 野 呂 武 司

学 位 論 文 題 名

局在化自然軌道の開発と分子計算への応用

近年、電子計算機の飛躍的な高速化などにより、分子に対して量子化学的な計算による研究が普及している。量子化学計算には、種々の近似のレベルがあり、系の大きさ、計算の目的によって計算手法が選択される。断熱ポテンシャル面、或いは異なる状態間のエネルギー差などを求める場合には所謂ハートリー・フォック法 (HF 法) を超えて電子相関を取り込むことが重要となる事が多い。配置間相互作用法 (CI 法) は電子相関を取り込む方法としては、概念的に簡潔で、効率的なプログラムコードが世界の多くのグループで開発されており、最もよく用いられる計算手法である。この手法では全電子波動関数は多くの電子配置関数 (CSF) の重ね合せで記述される。この手法の重大な問題の一つは対象とする系が大きくなるに従って計算量が急激に増大することである。系の大きさを用いる 1 電子基底関数の数 (NBO) で表現するとすると、何の工夫もせずに CSF をつくるならその数は大雑把に NBO^4 の程度となる。更に CI の計算プロセスでは CSF の数の二乗程度の計算量を要する。

本研究においては、申請者は精度を落とさずに CSF の数を減らすことが出来る 1 電子軌道関数として局在化自然軌道関数 (LNO) を提案し、ヘキサトリエンの基底状態及び低い励起状態に適用し、その有用性を検討した。その概要は次の通りである。

先ず発想として、1) 電子相関は局所的な効果であり、局在化した分子軌道関数を用いて記述することが有効と考えられること、2) 電子相関を効率的に表す最も優れた軌道関数は自然軌道関数であること、に着目し、これらを統合した形で有効な軌道関数群の作成法を考えた。問題点は自然軌道関数は系の 1 電子密度行列の固有関数として定義され、求めようとしている系の全電子波動関数がないと決まらない。この問題点に対しては過去に自然軌道関数を近似的に求めて、それを用いて CI を遂行する手法がいくつか提案されているが、申請者は対象とする分子を部分に分け、その部分に対するモデル分子を取り上げ、HF 法で得られた全体系の占有軌道関数と空軌道関数を、モデル分子の自然軌道関数によく似た形で、部分系に対応した局在化軌道関数に変換することを考

えた。部分系の自然軌道関数は部分系のC I 計算を事前に行うことにより求まるが、この計算の規模は小さくて済むので手軽に遂行することが出来る。実際の手続きの概略は以下の通りである。

- 1) 部分のモデル分子に対するC I 計算を行い、1 電子密度行列を得る。
- 2) 全体系の占有軌道空間と空軌道空間のそれぞれにおいて各部分モデル分子の密度行列を対角化し、得られた固有関数を部分モデル分子に対応する局在化軌道関数とする。
- 3) 異なる部分モデル分子に対して上のように決めた軌道関数の組は互いに非直交であるので、柏木、佐々木が提案した拡張 Löwdin 直交化法により直交化する。これは各軌道関数に重みを導入して Löwdin 直交化法を一般化した方法で、重みが大きいほど直交化による軌道関数の変化が少ないと言う利点がある。重みには2) で求めた固有値を用いる。

LNOの有効性を示すために、ヘキサトリエンの基底状態と、 π - π^* 励起の最低1重項及び3重項状態に対するC I 計算を行った。部分モデル分子としてエチレンを考え、上述の方法でHF軌道関数をLNOに変換した。電子相関を取り入れるために用いる励起CSFを部分系内励起配置からなる局在励起とそれ以外の非局在励起に分け、電子相関エネルギーへの寄与を解析した。その結果非局在励起の寄与は非常に小さく、これを計算から除外しても相関エネルギーの95%以上が得られることが明らかになった。非局在励起CSFの数は局在励起CSFの2倍に達している。更に重要でないLNOを除いて、励起CSFを局在励起のみに限定することにより、励起CSFの数を6分の1に減らすことが出来たが、それでも各状態とも相関エネルギーの93%を再現出来、更に垂直励起エネルギーの誤差は0.03eVに押さえることが出来た。

以上の研究成果は、申請者の考察・定式化が大きな分子の電子構造に関する理論的研究に極めて有効であることを示している。また主要論文の内容は既に権威のある国外の学術雑誌に発表され、高い評価を得ている。また参考論文として提出した論文の中に、この手法をC Iのみならず多電子励起を取り込んだ新しい手法にも用いて成功し、これも権威のある国外の学術雑誌に発表され、高い評価を得ている。

審査員一同は、これら主論文と参考論文(5編)の内容を検討し、以上の理由により申請者が博士(理学)の学位を得るに充分の資格があるものと認めた。