

3E01

電子相関・励起状態理論における相互作用フロンティア軌道

(東大院工) ○中嶋隆人, 平尾公彦

目的

新しい機能や特性の発現を目指して、近年、科学者の取り扱う物質は周期表の幅広い種類の元素を含む大規模な分子系へと拡がりを見せている。科学で取り扱う物質の多様化・大規模化に伴い、理論化学も科学的に興味のある多彩な系に対し、積極的に貢献すべきである。しかしながら、従来の分子理論は必ずしも有効であるとはいえない。従来の分子理論を越えた新しい分子理論—次世代分子理論—が必要である。われわれが目標としている「次世代分子理論」は、幅広い種類の元素を含む大規模な物質を高精度に取り扱える分子理論である。次世代分子理論を展開していくために、われわれのグループは多くの新しい方法論を開発し、理論自体のブレークスルーを達成してきた。

大規模な物質を高精度な理論で取り扱おうとすれば、その電子状態や化学結合の様子を理解するのは難しくなってくるだろう。量子化学計算で得られた結果を解析するため、これまでに多くの解析法が提案されている。本研究では、福井、古賀、藤本によって提案された相互作用フロンティア軌道法¹を大規模で高精度な分子理論に適用できるように拡張する。相互作用フロンティア軌道法は視覚的に訴えることができるアプローチであるので、大規模な分子系の解析にも適している。具体的には、相互作用フロンティア軌道法を電子相関理論や励起状態理論へ適用できるように拡張し、電子相関が重要になる分子間の相互作用や励起状態における相互作用を軌道概念で捉えることを目的とする。

相互作用フロンティア軌道法

相互作用フロンティア軌道法は、ふたつの分子系の相互作用に関わる軌道を自動的にとり出して可視化する方法である。この方法ではまず、ふたつの分子系の分子軌道 $\{\phi_i^A\}$ と $\{\phi_j^B\}$ の相互作用を表わす相互作用行列 \mathbf{P} を計算する。次に、 $\mathbf{P}^\dagger\mathbf{P}$ を対角化するユニタリ行列 \mathbf{V} とその固有値 γ_l を求める。このユニタリ行列 \mathbf{V} と固有値 γ_l を使って相互作用を表わす軌道の組は、

$$\tilde{\phi}_l^A = \gamma_l^{-1/2} \sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} P_{ij} V_{jl} \phi_i^A$$

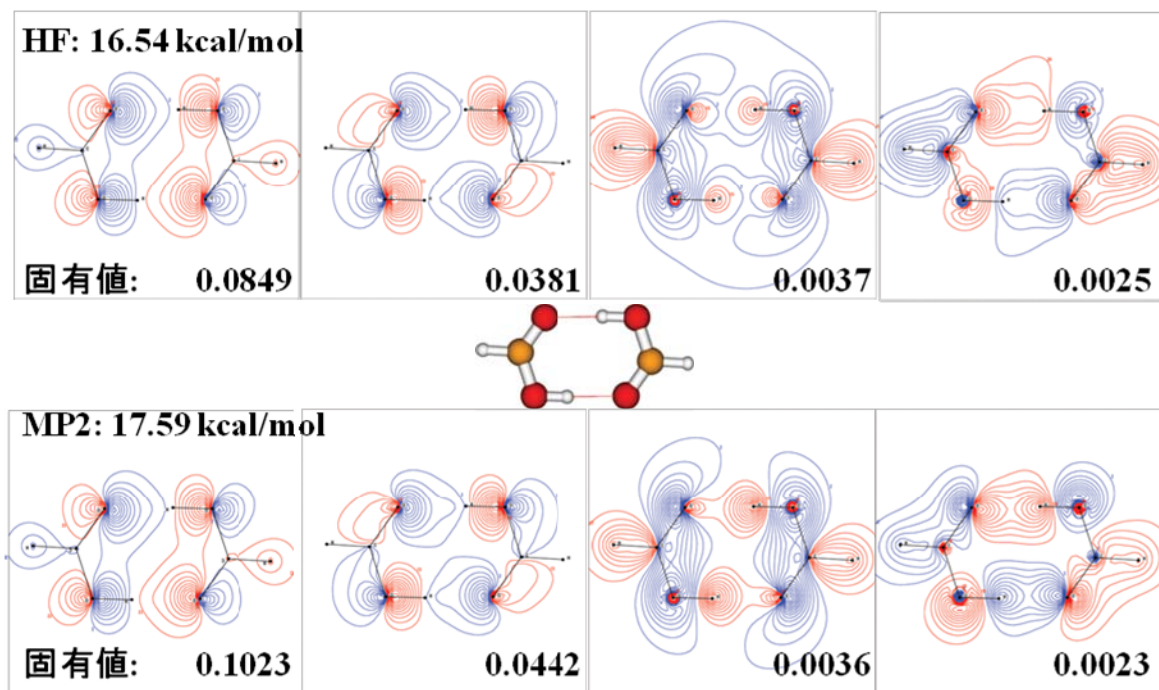
$$\tilde{\phi}_l^B = \sum_j^{N_B} V_{jl} \phi_j^B$$

となる。固有値 γ_l の大きい順に軌道間の相互作用が大きいことになる。要はどのようにして相互作用行列 \mathbf{P} を計算するかである。本研究では電子相関理論や励起状態理論に対しても相互作用フロンティア軌道法を適用できるように、相互作用行列 \mathbf{P} を 1 電子有効密度行列から求めた自然軌道を使って計算する。例えば、SAC-CI 法の 1 電子有効密度行列²は、

$$\gamma_{ij}^{\text{SAC-CI}} \equiv \sum_I \left\{ \left(\sum_J \sum_K Z_K^{\text{SAC-CI}} C_J \bar{S}_{KJ} \right) C_I - Z_I^{\text{SAC-CI}} \right\} \gamma_{ij}^{0I} + \sum_M \sum_N d_M^L d_N^R \bar{\gamma}_{ij}^{MN} - \sum_K \sum_I Z_K^{\text{SAC-CI}} C_I \bar{\gamma}_{ij}^{KI}$$

の形で与えられる。

水素結合を有するギ酸二量体に対して相互作用フロンティア軌道を求めると、下図のようになる。上が Hartree-Fock (HF) 法から得られた相互作用軌道で、下が MP2 摂動法で得られた結果である。左から相互作用の強い順に 4 つの組を並べてある。1 番目と 2 番目の相互作用は結合的ではなく、主に静電相互作用で水素結合が形成されていることがわかる。これらの相互作用の組は HF 法と MP2 法でそれほどかわりがない。3 番目と 4 番目の相互作用軌道対では軌道相互作用をあらわにみることができる。HF 法と MP2 法を比べると、MP2 法の軌道対のほうが強い相互作用をしていることが図からみてとれる。これは、MP2 法で計算した水素結合エネルギーのほうが HF 法の結果よりも大きいことによく対応する。その他の励起状態の分子系に対する結果は、理論の詳細とあわせて当日発表する。



¹ K. Fukui, N. Koga, and H. Fujimoto, J. Am. Chem. Soc. **103**, 196 (1981).

² T. Nakajima and H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. **280**, 79 (1997).