

双直交基底第二量子化に基づく波動関数解析手法

(京大院工*, 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット**)

○ 栢井 基典*, 佐藤 啓文*,**

A Wave Function Analysis Based on Biorthogonal Second Quantization

(Dept. Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University*,
ESICB, Kyoto University**)

○ Motonori Masui*, Hirofumi Sato*,**

【緒言】

分子の反応性などを考える上で、化学結合が持つ共鳴構造は非常に重要な役割を果たしている。近年、Ikeda らは分子軌道に対して結合の共鳴構造を射影する演算子を提案し、化学的直観に則した共鳴構造の重みが得られることを報告している。[1], [2] 本研究では、この方法を参考にし、対象とする軌道数や電子数の一般化を目指して研究を行った。

【理論】

本研究では、(1) 式で定義される恒等演算子を導入した。ここで $\hat{\chi}_a^{\sigma a+}$, $\hat{\phi}_b^{\sigma b-}$, ... は双直交基底 (原子軌道) 生成・消滅演算子を表し、 $\sigma_a, \sigma_b, \dots$ はスピン状態 (α, β) を表す。

$$\hat{\mathbf{1}} = \sum_{a,b,c,d} \hat{\Omega} \quad (1)$$

$$\hat{\Omega} = \frac{1}{4!} \{ \hat{\omega}(\alpha, \beta, \alpha, \beta) + \hat{\omega}(\beta, \alpha, \beta, \alpha) + \hat{\omega}(\alpha, \beta, \beta, \alpha) + \hat{\omega}(\beta, \alpha, \alpha, \beta) + \hat{\omega}(\alpha, \alpha, \beta, \beta) + \hat{\omega}(\beta, \beta, \alpha, \alpha) \} \quad (2)$$

$$\hat{\omega}(\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c, \sigma_d) \equiv \hat{\chi}_d^{\sigma d+} \hat{\chi}_c^{\sigma c+} \hat{\chi}_b^{\sigma b+} \hat{\chi}_a^{\sigma a+} \hat{\phi}_a^{\sigma a-} \hat{\phi}_b^{\sigma b-} \hat{\phi}_c^{\sigma c-} \hat{\phi}_d^{\sigma d-} \quad (3)$$

この恒等演算子を結合に局在化した分子軌道 ϕ_i, ϕ_j の規格化条件の式に挟むことで、共鳴状態の射影を試みた。

$$1 = \langle \phi_j^\beta \phi_j^\alpha \phi_i^\beta \phi_i^\alpha | \sum_{a,b,c,d} \hat{\Omega} | \phi_i^\alpha \phi_i^\beta \phi_j^\alpha \phi_j^\beta \rangle \quad (4)$$

$$= \frac{1}{2^5} \frac{1}{4!} \sum_{a,b,c,d} \{ (\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{ab} (\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{ba} (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{cd} (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{dc} \\ + (\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{ab} (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{ba} (\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{cd} (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{dc} - 2(\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{ab} (\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{bc} (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{cd} (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{da} \} \quad (5)$$

ここで、 $\mathbf{P}^i, \mathbf{P}^j$ はそれぞれ分子軌道 ϕ_i, ϕ_j の密度を表す行列で、 \mathbf{S} は重なり行列を表す。(5) 式の対称性が高いことは注目に値する。また、b, c, d について和をとると 2 つの分子軌道 ϕ_i, ϕ_j に対する Mulliken 電荷の表式に帰着する。

$$\frac{1}{4} \sum_a \{ (\mathbf{P}^i \mathbf{S})_{aa} + (\mathbf{P}^j \mathbf{S})_{aa} \} = 1 \quad (6)$$

【計算手法】

水分子と trans-ブタジエン分子に対して計算を行った。RHF 法から得られた正準軌道に対して Pipek-Mezey の局在化を行い、それぞれの分子に対して O-H 結合と π 軌道に対応する 2 つの価電

子軌道を得た。得られた軌道に理論を適用し、共鳴構造の重みを計算した。基底関数には TZP(5d) を用いた。

【結果・考察】

Table 1 によると酸素原子と2個の水素原子が結合している共鳴構造 1 よりも酸素原子に負電荷がある共鳴構造 2 の方が2倍ほど大きい重みを有しており、Ikeda らの方法と同様に、化学的直観に則した結果を与えている。共鳴構造 3 や 6 のように、酸素が正電荷を帯びる共鳴構造もある程度の重みを有しており、このような共鳴構造を考慮することにも意義があることが分かる。また、共鳴構造 7 や Table 1 に示していない共鳴構造の多くはわずかな負の重みを示した。

trans-ブタジエンに関して (Table 2)、共鳴構造 3 と 4 がほぼ同じ重みを持つことから、端の炭素とその隣の炭素はほぼ等しい割合で電子を保有していると言える。

総じて、本研究で用いた演算子は Ikeda らの方法と同様に化学的直観に則した結果を与え、かつ (5) 式のように高い対称性を有する式を与えた。式の対称性が高いことから、今後 3 軌道 6 電子系などへ理論を拡張することが容易であると考えられる。

【参考文献】

[1] A. Ikeda, Y. Nakao, H.Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 9028(2006).

[2] A. Ikeda, Y. Nakao, H.Sato, S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.*, **505**, 148(2011).

【謝辞】

本研究では Ikeda らによるプログラムを参考にしたものを使用している。

Table 1: 水分子の共鳴構造 (一部) の重み (%)








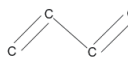
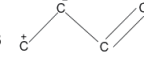
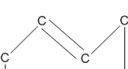
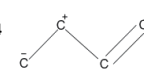
No.	Present	Ikeda et al.[2]	No.	Present	Ikeda et al.[2]		
1		21.1	20.6	5		10.8	10.5
2		38.5	38.5	6		1.6	1.5
3		11.6	11.2	7		-0.4	0.1
4		17.8	17.8				

Table 2: trans-ブタジエンの共鳴構造 (一部) の重み (%)

No.	Present	Ikeda et al.[2]	No.	Present	Ikeda et al.[2]		
1		23.3	22.9	3		22.2	21.8
2		0.37	2.0	4		24.3	24.0