

4P104 節領域計数による分子軌道の分類

(中京大情報¹・中京大教養²・名市大自然³)・秦野やす世¹, ○山本茂義², 舘脇洋³

【序】

分子軌道の節面の数は分子軌道を特徴づける上で非常に重要な値である。量子力学の教科書に書かれてあるように、1次元調和振動子では波動関数の節の数は量子数そのものである。節の数が大きい固有関数ほどエネルギー固有値は高くなる。一般的な3次元のポテンシャルにおいては、1次元で見られるような単純な関係は保障されないが[1]、節面の数が重要な値であることには変わりはない。量子化学の教科書ではHückel法で解いたベンゼンやブタジエンの π 軌道の例がよく登場する。このような例では節面は単純で一目瞭然であるが、もっと一般的な場合に実際に得られた分子軌道で節面の数を数えることは、これまであまり組織的には行われてこなかった。関連文献も少ない。今回、我々は非経験的分子軌道法の計算で得られた分子軌道に対し節領域数を数えるプログラムを開発した。さらに、節領域数から得られる情報が分子軌道の特徴づけや帰属にどの程度役立ちうるかを調べた。2個の分子軌道間の類似性を議論する場合に重なり積分が使われることが多いが、節領域数は座標系に依存しない点で有用である。

【アルゴリズム】

ここでは節面の数ではなく、節領域 (nodal region) の数を数える。分子軌道の正の領域の数と負の領域の数である。多い方が n 、少ない方が m の場合をNR(n,m)で表すことにする。分子軌道がLCAO-GTF基底関数で展開されていると想定する。図1は平衡構造 (D_{2h}) のエチレンを6-31G基底で計算した場合の10番目の分子軌道の等値面図である。連結した領域が正、負それぞれ1個あるが、赤色の正の領域の中央を青色の負の領域が貫通して複雑な形状になっており、連結性を正しく認識できるアルゴリズムが必要なことを示している。画像処理で開発されたラベリング法 (labeling) を流用するが、そのまま節領域計数に応用すると問題点が生じる。その問題への対処法も含めて、アルゴリズムを以下に述べる。

(1) まず、格子で分子軌道を覆う。各格子点での分子軌道の値を計算し、cube形式でファイルに格納する。反結合性軌道は二つの原子の間に節面ができるので、格子は原子の間を通るように設定することが望ましい。

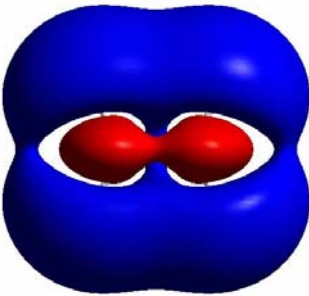
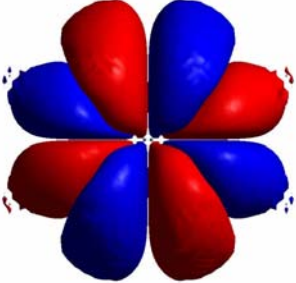
(2) 軌道値を2値化する。基底関数に広がった関数が含まれている場合に小さい振幅 (さざ波) が生じる場合があるので、適当な閾値 ($1.0E-08$ 程度) を導入する。正領域と負領域で独立に数える。正領域を数える場合、値が閾値より大きい場合を1、それ以外は0とする。

(3) 画像処理の分野で使われるラベリング法を用いて領域数を数える。ある正のボクセル (voxel) をラベル1として出発し、ボクセルをたどってゆく。ボクセルの26近傍 ($=9 \times 3 - 1$) の値がひとつでも1ならば連結しているとみなす。連結していない正のボクセルが現れたらラベルを1増やす。すべての正のボクセルをつくすまで、この操作を続ける。

(4) このままでは、節面が交差している箇所、本来は独立している領域が連結していると誤認される場合が生じる。これを防ぐために収縮 (contraction) と呼ばれる方法を適用する。これは、領域の表面のボクセルの値を0として、領域を数え直すものである。

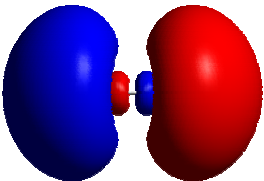
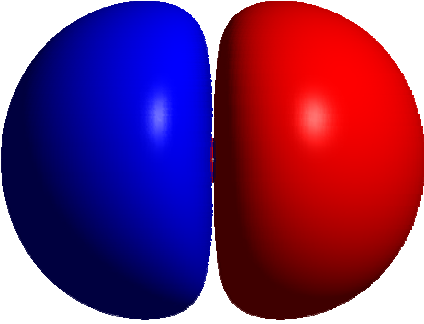
(5) 図2はMRCISD計算で得られたエチレン $3^{-1}A_u$ Rydberg状態の $2b_{3g}$ 自然軌道である。等

値面の値は 1.0E-04 である。ローブの周辺にノイズが見える。これは数値的な誤差から生じたもので、物理的には意味がなく領域数に含めるべきではない。このノイズを除くと、節領域数数はNR(4,4)で、これは水素原子軌道の $5g_{(3r^2-7z^2)yz}$ に対応している。このノイズ領域での最大値は物理的に意味のある領域での最大値に比べて2桁以上小さい。この判断基準でノイズ領域を除外する。

図 1	図 2
	

【応用】

図 3 はエチレンの $^1B_{2g}$ 第 1 励起状態の $3b_{1u}$ 軌道である。この状態は π 軌道 ($1b_{3u}$) から $3b_{1u}$ 軌道への 1 電子励起として表される。Rydberg型関数を含む基底を用い、CGTF総数 230, 4,438,271 次元のMRCISD [2]の自然軌道である。この $3b_{1u}$ 軌道の節領域数はNR(2,2)であり、水素原子軌道の $3p_z$ に対応している。図 3(a)は等値面の値が 1.0E-02, 図 3(b)では 1.0E-03 である。格子の座標は -20.0auから+20.0auで、80 分割している。図 3(a)では内部の節面が見えるが、図 3(b)では見えない。内部構造がある場合、分子軌道の等値面図だけから節面数を数えるのは危険であり、自動的に節領域数を数えるプログラムが必要である。Rydberg状態の帰属に節領域数の情報が有用であることが分かる。

図 3(a)	3(b)
	

討論会当日はCASSCF計算における active 軌道の選択など、他の応用例についても報告する。

【参考文献】

- [1] E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4870-4879.
- [2] S. Yamamoto, H. Tatewaki, *Chem. Phys.*, 2003, **295**, 47-62.