

論文題目 Development of electron correlation theory with localized orbitals  
(局在化軌道を用いた電子相関理論の開発)

氏名 中尾 嘉秀

近年、計算機と電子状態理論の飛躍的な進歩により、非経験的な分子軌道法を用いて、分子の性質や化学反応の機構を詳細に解明できるようになった。しかし、遷移金属などの電子相関が非常に重要な系では高精度な電子状態計算が必要とされ、系が大きくなると容易に限界に達する。

第1列遷移金属は開殻の3d軌道から生じる複数の電子配置を考慮する必要があり、電子相関の効果が大きい。このため、理論計算で取り扱うことが非常に難しく、これまであまり取り扱われてこなかった。そこで、我々の研究室で開発された多参照摂動法の Multireference Møller-Plesset (MRMP)法と多状態多参照摂動法の Multiconfigurational quasi degenerate perturbation theory(MC-QDPT)法を用いて第1列遷移金属の高精度計算を行い、前期と後期の遷移金属イオンとアンモニアの反応機構の相違を明らかにした。

遷移金属や励起状態などの複数の電子配置が必要とされる電子状態を理論計算で取り扱う場合、CASSCF波動関数を参照関数としたMRMP法を用いる必要がある。CASSCF法は収束性の問題があるため取り扱いが難しいが、CASCI波動関数では収束性の問題がなく手軽に取り扱うことが可能である。そこで、CASCI波動関数を参照関数とした多参照摂動法(SCF-MRMP法)を二原子分子とベンゼンの垂直励起や基本的な化学反応に対して適用して、CASSCF波動関数を参照関数としたMRMP法との比較を行った。その結果、CASCI波動関数でも動的電子相関を効率的に取り込むことができることが分かった。

電子状態理論で電子相関を取り込むためには、AO積分からMO積分への積分変換が必要になる。この変換にかかるコストは2電子積分が基底関数の4乗に依存するため、5乗に依存してしまう。これらのコストを抑えるため、局在化軌道を用いた電子相関理論が近年興味を持たれている。局在化軌道を用いた場合、積分変換のコストが低下するが、エネルギーを見積もるために大きな計算コストを必要とする。本研究では、局在化軌道を用いた電子相関理論としてMøller-Plesset摂動法の理論とプログラムの開発を行い、大規模な分子系への高精度理論の適用を目指す。

本論文は、大規模な分子への電子相関を取り込んだ電子状態理論の適用を目的として、

- (1) 第1列遷移金属イオンとアンモニアや水の分解反応の理論的研究
- (2) CASCI波動関数を参照関数としたMRMP法
- (3) 局在化軌道を用いた電子相関理論

以上、3つのテーマで構成される。

(1) 第1列遷移金属イオンとアンモニアや水の分解反応の理論的研究

Armentroutらは、気相中で遷移金属イオンを照射することにより、炭化水素化合物などの安定な分子の結合を選択的に分断する手法を開発し、様々な系での実験を試みている。例えば、第1列遷移金属イオンによるアンモニアの分解反応に関する実験では、前期と後期の遷移金属とで異なる反応経路を辿ることを報告している。本研究では、多参照摂動法(MRMP)及び多状態多参照摂動法(MC-QDPT)と共に多参照CI法の multireference singles and doubles CI (MR-SDCI)法を適用して、第1列遷移金属イオン  $M^+$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ni}, \text{Cu}$ )と  $\text{NH}_3$ の反応過程(反応中間体、遷移状態、反応経路、近接励起状態)に対する理論計算を行い、結合活性化の機構及び前期イオンと後期イオンでの反応機構の違いを明らかにした。

実験では Fig.1 に示すような反応機構が提案されている。各分子の構造を CASSCF 法により決定し、エネルギーは MRMP(Cu)または MC-QDPT(Sc, Ni)計算に零点振動の補正を行った値を用いた。Table 1 にそれぞれの遷移金属イオンに対する反応過程の中間体、遷移状態、解離生成物のエネルギー( $M^+ + \text{NH}_3$ に対する相対値)を示す。Sc<sup>+</sup>に対する計算で、H<sub>2</sub>の解離反応において3重項状態より、1重項状態が非常に安定であることが分かった。1重項状態では ScNH<sub>3</sub><sup>+</sup>から容易に N-H 結合を分断して、最安定構造 HScNH<sub>2</sub><sup>+</sup>になり、四中心の遷移状態を経て H<sub>2</sub>の解離が起きると考えられる。ただし、Sc<sup>+</sup>(<sup>3</sup>D)や後期イオンに関してはこの様な解離は反応障壁が高いために起きない。Sc<sup>+</sup>では、金属と配位子が共有結合し、更に N のπ軌道も結合に関与することで非常に安定化していることが理論計算により明らかになった。

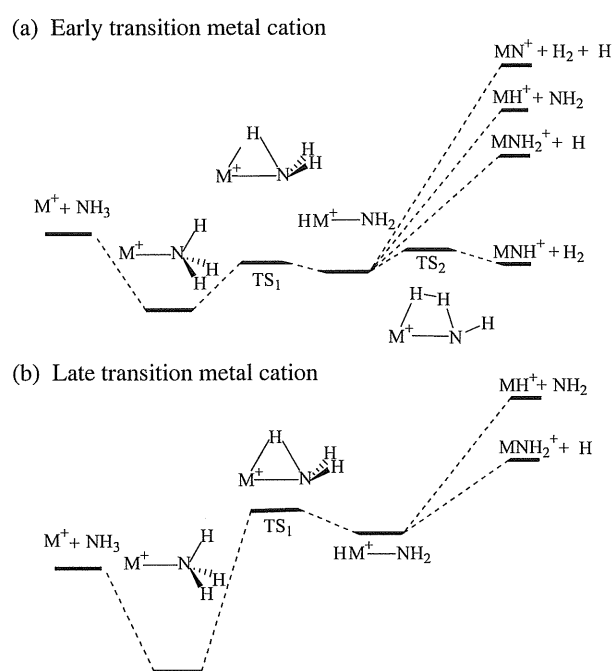


Fig.1. Reaction mechanisms of  $M^+ + \text{NH}_3$ .

Table 1. Energies (in kcal mol<sup>-1</sup>) of stationary points of the reactions,  $M^+$  ( $M = \text{Sc}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) +  $\text{NH}_3$ .

	Sc <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> D)		Exp. <sup>a</sup>	Ni <sup>+</sup> ( <sup>2</sup> D)		Cu <sup>+</sup> ( <sup>1</sup> S)	
	MC-QDPT	MC-QDPT		MC-QDPT	Exp. <sup>a</sup>	MRMP	Exp. <sup>a</sup>
MNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-42.6	-37.2		-53.7	-51.2	-46.4	-49.0
TS <sub>1</sub>	6.8	-12.4		-1.5		24.2	
HMNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.1	-40.5		22.7		55.9	
MNH <sub>2</sub> <sup>+</sup> +H	16.3	9.5	23.1	46.4	52.6	55.7	60.0
MH <sup>+</sup> +NH <sub>2</sub>	48.8	42.0	54.4	67.2	68.5	82.7	86.0
TS <sub>2</sub>	38.4	-23.7		68.8			
MNH <sup>+</sup> +H <sub>2</sub>	29.0	-22.7	-22.8	42.0		83.6	

<sup>a</sup> J. Phys. Chem., **94**, 208(1990); **95**, 3084(1991).

第1列遷移金属イオンと水の反応から生じる  $H_2$  を体系的に調べるため、 $MO^+$ の計算を行った。その結果、前期の3イオン( $Sc^+$ ,  $Ti^+$ ,  $V^+$ )のみが非常に強く共有結合し、安定化が起こることが明らかになった。この事は前期の3イオンでのみ、 $H_2$ 脱離が起きるという実験事実と合致する。

第1列遷移金属を含んだ分子に対して高精度計算を用いることで、アンモニアや水との反応特性を明らかにした。また、金属の電子状態により反応が大きく変化することが分かった。

## (2) CASCI 波動関数を参照関数とした MRMP 法

励起状態などの複数の電子配置が必要とされる電子状態を理論計算で取り扱う場合、CASSCF 波動関数を参照関数とした MRMP 法を用いる必要がある。CASSCF 法は収束性の問題があるため取り扱いが難しいが、SCF 法により得られた軌道を用いた CASCI 波動関数では繰り返し計算が必要で無く、収束性の問題がないので、手軽に取り扱うことが可能である。このため、大きい分子系へ適用できる可能性がある。本研究では、 $N_2$ の基底状態や近接する励起状態のポテンシャル、ベンゼンの $\pi-\pi^*$ 垂直励起、 $H_2$ とCOの反応の活性障壁等にMRMP(CASCI)法を適用して、MRMP(CASSCF)法との比較検討を行った。

HF、B3LYP、BOP 法で決定した軌道を用いた CASCI 波動関数を参照関数として MRMP 計算を行う。ベンゼンの active space は6個の  $\pi$  電子、12個の  $\pi$  軌道を、基底関数はCに対してDunningのcc-pVTZ、Hはcc-pVDZを、構造は  $R(C-C)=1.395 \text{ \AA}$ 、 $R(C-H)=1.085 \text{ \AA}$  を用いた。Table 2 にベンゼンの  $\pi-\pi^*$ の垂直励起エネルギーを記した。MRMP (CASCI) 法はMRMP(CASSCF)法と比べると絶対平均誤差は約  $0.1\text{eV}$  と小さく、MRMP (CASCI) 法は正確に励起エネルギーを見積もることが明らかとなった。また、2原子分子の計算から平衡結合長、振動数、断熱遷移、基底状態や励起状態を十分な精度で取り扱えることが確認された。以上の事から、MRMP(CASCI)法は少ないコストで動的電子相関を効率的に取り込むことができる、有効な方法であると考えられる。

**Table 2.** Vertical  $\pi-\pi^*$  excitation energies (in eV) of benzene. Errors relative to MRMP are given in parentheses.

State	BOP-MRMP	B3LYP-MRMP	SCF-MRMP	MRMP	Exp. <sup>b</sup>
$^1B_{2u}^-$	4.74 (-0.03)	4.74 (-0.03)	4.73 (-0.04)	4.77	4.90
$^1B_{1u}^+$	6.08 (-0.23)	6.09 (-0.22)	6.14 (-0.17)	6.31	6.20
$^1E_{1u}^+$	6.77 (-0.26)	6.79 (-0.24)	6.86 (-0.17)	7.03	6.94
$^1E_{2g}^-$	7.86 (-0.02)	7.87 (-0.01)	7.83 (-0.05)	7.88	7.80
$^3B_{1u}^-$	3.97 (0.00)	3.96 (-0.01)	3.92 (-0.05)	3.97	3.95
$^3E_{1u}^-$	4.55 (-0.03)	4.55 (-0.03)	4.54 (-0.04)	4.58	4.76
$^3B_{2u}^+$	5.41 (-0.30)	5.42 (-0.29)	5.46 (-0.25)	5.71	5.60
$^3E_{2g}^-$	7.11 (-0.01)	7.11 (-0.01)	7.07 (-0.05)	7.12	6.83
MAD	0.11	0.11	0.10		

<sup>b</sup>J. Chem. Phys., **94**, 7700 (1991) for  $^1B_{2u}^-$ ,  $^1B_{1u}^+$ , and  $^1E_{1u}^+$  states;  
J. Chem. Phys., **73**, 5976 (1980) for  $^1E_{2g}^-$  state;  
J. Chem. Phys., **51**, 2866 (1969) for  $^3B_{1u}^-$ ,  $^3E_{1u}^-$ , and  $^3B_{2u}^+$  states;  
Chem. Phys. Lett., **3**, 399 (1969) for  $^3E_{2g}^-$  state.

### (3) 局在化軌道を用いた電子相関理論

局在化軌道を用いた電子状態理論は電子相関を効率的に取り込むことができるため、近年興味を持たれている。特に、その効果は AO 積分から MO 積分への積分変換に顕著に表れる。canonical 軌道を用いた積分変換では、基底関数サイズの 5 乗に依存して計算コストが増大するが、局在化軌道の場合はより低いコストで積分変換が可能となる。しかしながら、エネルギーを見積もるためには大きな計算コストを必要とする。本研究では、大規模な分子系への電子状態理論の適用を目指して、局在化軌道を用いた MP2 法の開発を行うことを目的とする。

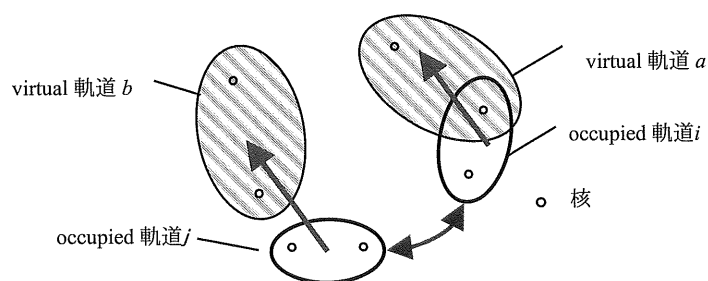


Fig. 2. Occupied orbitals and virtual orbitals.

occupied 軌道は Boys localization 法により得られる orthogonal 軌道を、virtual 軌道は密度行列  $\mathbf{P}$  を用いて(1)式で示されるように、AO を virtual 空間に射影して得られる non-orthogonal 軌道を用いる。

$$|\phi\rangle = (\mathbf{1} - \mathbf{P})\chi_{\text{AO}} \quad (1)$$

Fig. 2 に示すように、occupied 軌道  $i$  に近接する virtual 軌道の組  $\{a\}$  に対して、occupied 軌道  $j$  に対しては virtual 軌道の組  $\{b\}$  にのみ励起させる。

$$(\mathbf{S}_2)_{ia,ia'} = \delta_{ii'} S_{aa'} \quad (2) \quad (\mathbf{F}_2)_{ia,ia'} = F_{ii'} S_{aa'} - \delta_{ii'} F_{aa'} \quad (3)$$

エネルギーの評価は(2)式で定義される  $\mathbf{S}_2$  行列を対角化するユニタリ行列  $\mathbf{U}_S$  を求めて、固有値が小さいベクトルを除去し、規格化する行列  $\mathbf{X}_S$  を求める。次に、(3)式で定義される  $\mathbf{F}_2'$  ( $=\mathbf{X}_S^\dagger \mathbf{F}_2 \mathbf{X}_S$ ) を対角化する行列  $\mathbf{X}_F$  を求める。以上の操作により、virtual 軌道が持つ線型従属の問題が除去できる。 $\mathbf{X} (= \mathbf{X}_S \mathbf{X}_F)$ ,  $\mathbf{f}_2 (= \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F}_2 \mathbf{X})$ ,  $\mathbf{V}' (= \mathbf{X}^\dagger \mathbf{V} \mathbf{X})$  を用いて MP2 の 2 次のエネルギー  $E_2$  は(4)式ようになる。

$$E_2 = \sum_{iajb} V'_{iajb} V'_{iajb} / \{(\mathbf{f}_2)_{ia} + (\mathbf{f}_2)_{jb}\} \quad (4)$$

Table 3 に *cis*-retinal, *trans*-retinal,  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, indinavir, taxol の局在化軌道を用いた MP2 の 2 次の摂動エネルギーを記した。

基底関数は 6-31G を、virtual 軌道は occupied 軌道から 2.0Å 離れた軌道までを含めた。その結果、10~20%の virtual 軌道を用いるだけで電子相関の約 98%を見積もり、計算時間は taxol で canonical な場合の 10分の1以下となり、非常に効率よく電子相関を取り込むことができる。

Table 3. The correlation energies by the localized MP2 method (basis 6-31G).

Molecule	Occ.	Virt.	K	$E_2(\text{canonical})$	Dom.	$E_2(\text{localized})$
<i>cis</i> -retinal	57	167	245	-1.920032	32(19.0%)	-1.883751(98.1%)
<i>trans</i> -retinal	57	167	245	-1.917199	32(19.0%)	-1.883106(98.2%)
$\alpha$ -carotene	108	324	472	-3.589880	33(10.1%)	-3.519179(98.0%)
$\beta$ -carotene	108	324	472	-3.591161	33(10.1%)	-3.517857(98.0%)
indinavir	120	334	499	-4.194326	34(10.1%)	-4.120254(98.2%)
taxol	164	434	660	-6.009032	33(7.7%)	-5.876555(97.8%)

Occ.: Number of occupied orbitals; Virt.: Number of virtual orbitals; K:

Number of basis functions; Dom.: Number of domain orbitals per occupied

orbital;  $E_2$ : The second order correlation energy of MP2.

本論文では、電子相関の影響が非常に大きい遷移金属への高精度計算を行い、第1列遷移金属イオンとアンモニアや水の分解反応の機構を明らかにすることができた。また、CASCI 波動関数を参照関数とした MRMP 法をベンゼンや 2 原子分子に適用し、十分な精度を持つことが示された。局在化軌道を用いた摂動法の理論とプログラムの開発により、大規模な分子系への高精度理論計算の道を拓いた。