

## Development of efficient and accurate computational methods for atoms and molecules in excited states

鈴木, 聡

<https://doi.org/10.15017/1441036>

---

出版情報 : 九州大学, 2013, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 : 全文ファイル公表済

## Development of efficient and accurate computational methods for atoms and molecules in excited states

(励起状態の原子・分子のための高効率・高精度量子化学計算法の開発)

鈴木聡

### 論文内容の要旨

計算機の高速度化・並列技術の進展とともに、量子化学に基づく電子状態計算はより大きな系・現実的なモデルに対し実験値を再現・解析可能にし、さらには予測すら可能にしつつある。電子状態計算が強力な解析手法となり得る例として光化学反応がある。励起から失活までのごく短時間の現象が電子状態計算では容易に取り扱えるからである。とはいえ、電子状態計算においても励起状態の取り扱いが基底状態に較べると難しい。

本博士研究では、現実系を高精度に取り扱うために計算効率と精度の両立を目指した。この目的のために、計算負荷の低い方法の精度の向上、精度の高い方法の計算負荷の低減の二つのアプローチを考える。

第一のアプローチとして、比較的低い計算負荷で、ある程度精度もよい手法である時間依存密度汎関数法に注目し、真の密度汎関数が満たすべき物理条件についての考察を通し汎関数の改良方法について検討した。また、これを用いて励起状態での化学反応を解析した。

第二のアプローチとして、電子相関に加え相対論的な効果まで取り込む相対論的多参照摂動法を、重要でない電子配置を計算から除くことで精度をさほど落とさずに計算効率を改善することを試みた。これにより重原子を含む中規模の分子に対し、電子相関の効果やスピン反転までを精度よく取り扱うことのできる理論を構築した。

#### ① 密度汎関数法における軌道エネルギーについての物理的条件：

時間依存密度汎関数理論は比較的低い計算負荷でよい精度での計算が可能であるが、波動関数理論が厳密な波動関数に近づく方法を保証するのは異なり、厳密な汎関数形に近づく方法は現状知られていない。そこで厳密な汎関数の満たすべき性質を考えることで、より「よい」汎関数を構築できると考えられる。厳密な汎関数の満たすべき条件の一つである長距離交換相互作用の振る舞いを改善する「長距離補正(LC)法」が通常密度汎関数法よりもむしろ波動関数法に近い軌道エネルギーを与えることは経験的に知られていたが、その理由は知られていなかった。真の密度汎関数が満たすべき、軌道エネルギーの占有数に対する直線性条件について、LC法と通常密度汎関数法を検証した。その結果、クーロン自己相互作用と交換相関ポテンシャルが各軌道においてうまく釣り合う場合のみ直線性条件が満たされることが明らかになった。さらに、LC法では希ガスのような自己相互作用の強い系以外においては軌道エネルギーがよい振る舞いをすることが明らかになった。自己相互作用補正法によりさらなる改善が期待される。

#### ② 時間依存密度汎関数法による TiO<sub>2</sub> 表面における光触媒反応の解析：

TiO<sub>2</sub> 表面における光触媒反応は有機・無機問わず各種の吸着分子の酸化・還元反応を引き起こす。応用面ではドーピングによる可視光応答化や金属担持による反応性の向上が試みられ、実用例が報告されているが、その反応機構についてはまだ議論の余地がある。古くから H<sub>2</sub>O や

O<sub>2</sub> から生成するラジカル種が吸着物と反応するといわれてきたが、高真空中での反応を説明するにはこの機構は適当ではない。そこで、小さなモデルクラスターにおいて、吸着物の存在時にどのような電子遷移が起こり、どのように電荷分布が変化するかを検証するため、時間依存密度汎関数法により強度の強い励起に対しての遷移密度行列を解析した。計算例としてフェノール、メタノール、メタンを吸着分子として取り上げ、フェノールの芳香環から TiO<sub>2</sub> へ大きく電子移動が起こり、メタノールの場合には OH からの小さな電子移動が起こるのに対し、メタンの場合にはほとんど電子移動は見られないことを明らかにした。電子移動により吸着物はラジカル的な状態になると考えられるので、これらの電子移動の度合いが反応性に大きく影響すると考えられる。

### ③ Occupation Restricted Multiple Active Space 波動関数に基づく相対論的多参照摂動法の開発：

多参照摂動法は波動関数を多数の電子配置で展開した多配置波動関数を零次波動関数とした摂動論である。展開項数を増やすことで厳密な波動関数に近づけることが可能である一方、少ない展開項数でも「よい」参照波動関数であれば精度の高い計算が可能である。相対論的な分子軌道（正確には分子スピノル）を用いた多参照摂動法ではスピン軌道相互作用を原理的に取り込んでいるため、非相対論的な方法では取り込むことの出来ないスピン反転を伴う励起状態も記述可能である。そのため非相対論的な励起状態理論に較べて適用範囲が広いという利点があるが、非相対論の場合に較べて数倍程度以上の計算コストを要する。そこで、重要な電子配置は含み、重要でない電子配置は含まないような効率の良い参照とすることで効率よく高精度な計算を可能にすることを考える。Occupation Restricted Multiple Active Space 法は非相対論的分子軌道をいくつかのグループに分け、各グループ内の最小・最大電子数を制限することにより重要な電子配置を構成する方法である。これを相対論的分子軌道に拡張した多配置波動関数と、さらにそれを多参照摂動法の参照波動関数とすることで精度と効率の両立を図った。Gd 原子のテスト計算においては、励起エネルギーに関しては実験値をほぼ再現した。また、Sb<sub>2</sub> 分子の結合解離でのポテンシャルエネルギー曲線も Complete Active Space 法をほぼ再現し、より複雑な波動関数と同程度の記述が可能であることがわかった。[PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> の励起エネルギーもより高精度な従来法の結果を 0.01eV 程度で再現しつつも、計算時間を数分の一に削減することができた。的確な条件で電子数を選ぶことにより効率の良い計算が可能となり、より大きな系に対して相対論レベルでの励起状態計算が可能になった。

以上の研究から、大規模系に適用可能な精度のよい励起状態計算手法として、時間依存密度汎関数法の改良に対する指針を与えるとともに、相対論的多参照摂動法の効率化が可能になった。これらの二つのアプローチにより、より複雑な系における励起状態の電子状態計算が可能になり、より広範な現象が理論的手法により解析可能となった。