

Title	多参照密度汎関数理論MR-DFTの開発および原子分子への適用
Author(s)	中田, 一人
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47667
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	中 田 一 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 20868 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	多参照密度汎関数理論 MR-DFT の開発および原子分子への適用
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆 (副査) 教授 江口 太郎 教授 小林 光

論文内容の要旨

序

Kohn-Sham 密度汎関数理論 (KS-DFT) は、多電子問題をエネルギー表式上近似のない形で平均場近似の問題とし、化学物理分野でより広範な領域への第一原理計算の応用を可能とした。しかし分子磁性系等の有限開殻系では平均場近似由来の問題を生じる。そこで本研究では、この問題の解決を目的とし DFT の枠組み自体を有効多電子問題とした多参照 (MR) DFT 法を開発し、ピラジカル系の電子状態計算に適用し、その有効性を実証した。

理論

本研究では、普遍汎関数の制限付き探索の範囲を波動関数展開の制限によって定義した修正普遍汎関数、

$$F^P[\rho] = \text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (1)$$

を採用し、この枠組みの中で独自の波動関数駆動型 MR-DFT を開発した。

一つめは MR 配置間相互作用 (CI) 法の MR-DFT である。クーロン分割法に基づき、独自に有効二電子演算子を定義し、自己相互作用誤差のない MR-CI-DFT 法を開発した。

また、分子磁性や化学結合の記述において最も重要な MR-DFT のクラスは、HOMO/LUMO 近傍の活性空間 (CAS) に関する展開を用いた CAS-DFT である。CASCI または CAS 自己無撞着場 (SCF) 法型の有効方程式を採用し、エネルギー以外の任意の物理量の MR-DFT での計算を可能とした。

化学結合への応用

まず CAS-DFT による、基本分子系の結合エネルギー、平衡核間距離を吟味した。図 1 (a)、(b) に示すように実験値と極めて近い結果が得られた。動力学シミュレーションとの接続には、ポテンシャルの形状も重要となる。また、非共有電子対を有する Li₂ 分子を電子相関効果を含まない制限型 Hartree-Fock (RHF) 分子軌道を用いた CASCI-DFT で計算したところ、図 2 に見られるように、ポテンシャル曲線の間領域に明らかな hump が生じ、かつ正しい解離極限 (Li 原子 2 個) に縮約していかない。これらは式(1)の変分空間に正準軌道である結合・反結合軌道を固定した CASCI 波動関数を採用したためであると考えられる。実際、CASSCF-DFT を採用し軌道緩和の効果を考慮することでこの問題を解決した。以上のことから、動力学の電子状態理論基盤としては CASSCF-DFT が有効であると考えら

れる。また、電子間反発効果を考慮した非制限型 Hartree-Fock (UHF) 解の自然軌道 (Natural Orbital, NO) UNO を用いる CASCI-DFT 法は、そのよい近似となっている。

分子磁性への応用

大きな分子の中で、磁性等に主として関与する少数の活性な電子が存在する有機磁性体は、その系の特性から MR-DFT 描像が有効であると期待される物質である。本研究では、SOMO のみが磁性を担うフェナレニルラジカルを担体とした図 3(a)フェナレニル二量体 (PD)、および(b)IDPL などの計算を行った。

表 1、2 にそれぞれの計算結果をまとめた。これら表から CAS-DFT の結果は励起エネルギーを過大評価し、励起状態への応用に関しては改良の余地があることが分かる。PD について CAS-DFT は幾分反強磁性的に評価しているものの、これら物質の磁性を正しく再現していることが分かった。

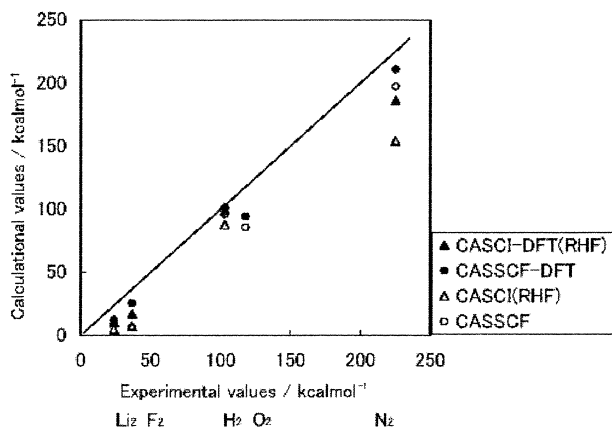


図 1 (a) 結合エネルギー

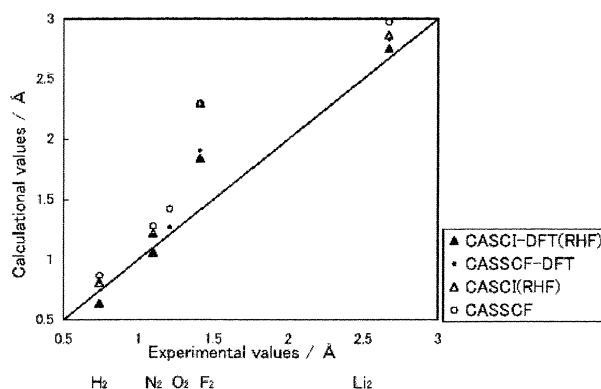


図 1 (b) 平衡核間距離

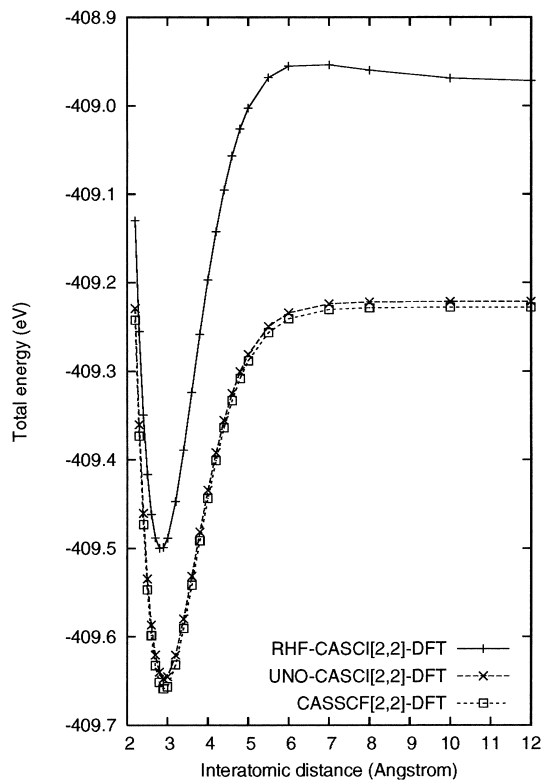


図 2 Li_2 分子のポテンシャル曲線

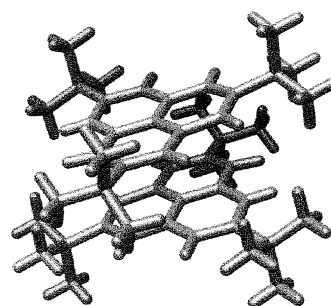


図 3 (a) フェナレニル二量体 (PD)

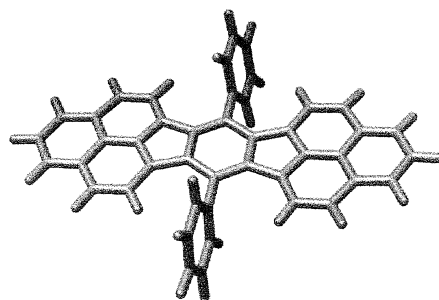


図 3 (b) IDPL

表 1 PD の有効交換積分値と励起エネルギー

Method	J (cm^{-1})	First excitation energy (eV)
UHF	-1212	
UB2LYP	-1362	
UB3LYP	-1496	
UBLYP	-2333	
RHF-CASCI[2,2]	-2466	3.20
RHF-CASCI[2,2]-DFT	-2447	3.19
UNO-CASCI[2,2]	-2274	3.32
UNO-CASCI[2,2]-DFT	-2253	3.31
OSS-CASCI[2,2]	-	2.41
OSS-CASCI[2,2]-DFT	-	2.42
Experiment	-1318	2.07

表 2 IDPL の有効交換積分値と励起エネルギー

Method	J (cm^{-1})	First excitation energy (eV)
UHF	-968	
UB2LYP	-993	
UB3LYP	-1117	
UBLYP	-1516	
RHF-CASCI[2,2]	-2175	3.00
RHF-CASCI[2,2]-DFT	-2125	2.97
UNO-CASCI[2,2]	-791	4.05
UNO-CASCI[2,2]-DFT	-771	3.90
Experiment	-764	1.66

論文審査の結果の要旨

Kohn-Sham DFT (KS-DFT) は、Hartree-Fock と同等な計算コストでありながら動的電子相関を含む計算結果が得られるため、よく使われる手法の一つとなっている。しかし、本質的に単一スレーター行列式であるため、複数のスレーター行列式で記述する必要がある電子状態を表現できないという根本的な問題をもっている。そこで、本論文では、この問題を解決する目的として DFT の枠組み自体を有効多電子問題とした MR-DFT (Multireference DFT) を開発した。

本論文において、普遍汎関数の制限付き探索範囲として CASCI 波動関数および CASSCF 波動関数を用いて、MR-DFT の有効方程式を定式化したこと、および真のエネルギーとの差として定義された残余相関項に対して、純粋な DFT の手続きに則り電子密度を用いたことは、独自性がある。

また、大きな分子を計算する場合に、AO 基底の 2 電子積分から MO 基底への変換の計算コストが膨大にかかるという問題があり、これを解決するために考案した並列化アルゴリズムも独自性がある。

開発した MR-DFT プログラムを用いた、原子や小さな分子の基本的な物理量の計算、および大きなビラジカル系分子の有効交換積分値などの計算結果から、MR-DFT の有効性が実証された。また、CASCI-DFT の参照 MO を適

切に選択することによって、実験値に近い励起エネルギーを得ることができることを実証した。

したがって、本論文の MR-DFT は、従来の KS-DFT では適用不可能であった電子状態に対する適用可能な手法として、また、従来の CASCI 法や CASSCF 法では扱えなかった動的電子相関を扱える手法として有効な理論計算手法の一つとして重要な貢献をするものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。