The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development and Applications of Approximate Spin-Projection Energy Derivatives : Single-reference and Multireference Studies on Chemical Reactions of Diradical Systems
Author(s)	齋藤, 徹
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59438
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【35】

氏　　名	齋　藤　　徹（さい とう とおる）
博士の専攻分野の名称	博　士（理学）
学 位 記 番 号	第　２５１９７　号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 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	Development and Applications of Approximate Spin-Projection Energy Derivatives: Single-reference and Multireference Studies on Chemical Reactions of Diradical Systems **（近似スピン射影エネルギー微分法の開発と適用： 単配置参照理論および多配置参照理論によるジラジカル系の化学反応の研究）**
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　奥村　光隆 （副査） 教　授　中村　春木　　教　授　藤原　敏道

論 文 内 容 の 要 旨

コンピュータ性能の発達及び計算アルゴリズムの進歩により，安定な(閉殻)系の場合は比較的大きな分子系に対しても高精度計算が実行可能となりつつある．しかし，軌道エネルギーが(擬)縮退した電子状態を有するジラジカル系は，閉殻分子に有用な単配置参照理論では正しく記述することができない．これは擬縮退問題と呼ばれ，系のサイズに依らず結合の乖離，一重項ジラジカル分子の物性・反応性の正確な記述を困難としている．多配置参照理論は解決法の 1 つとして提案されているが，活性空間の選択の任意性や計算負荷の高さゆえ，適用範囲が限られている．一方，対称性の破れた(Broken-Symmetry; BS)分子軌道を用いるアプローチもその近似法として頻用されている．BS 法は多配置参照理論と比べ低い計算負荷で定性的な議論が可能であるが，スピン混入誤差という致命的な欠点も同時に有する．このスピン混入誤差により，BS 法では低スピン状態のエネルギー・平衡構造・物性パラメータが正確に求まらないことが多く，多配置参照理論と比べて定量性に欠ける．当研究室では近似スピン射影(approximate spin-projection; AP)法を提案し，平均場近似レベルの手法に関してはこの問題を克服してきた．しかし，化学反応を正確に予測するためには平均場近似を超えた計算精度が必要であり，分子構造の変化についてもこの問題を克服する必要がある．このような現状を踏まえ，私は AP 法を高精度電子相関理論への拡張(AP-UCCSD 法とする)，及び射影したエネルギーの 1,2 次導関数に基づいた構造最適化法(AP-opt 法とする)の理論開発を行った．また，ジラジカル種が関与する化学反応へ適用することで本手法が有用であるかどうかを検証した．

まず，現時点で最も高精度計算手法の 1 つである多配置参照理論の MkCCSD 法を参照値として，様々なジラジカル分子に対する AP-UCCSD の精度の検証を行った．AP-UCCSD は従来法の計算結果を大きく改善

し，MkCCSD 法の結果を非常に良く再現した．また，より高次の電子励起配置を加味した UHF-CCSDT, UHF-CCSDT(Q)と比べ圧倒的に低計算機負荷で求めることができる．次に AP-opt 法を用いて分子構造へのスピン混入誤差の影響を明らかにした．具体的にはペリ環状反応の i) 一重項酸素($^1\Delta_g$)とエチレンのシクロ環化反応及び ii) オゾンとエチレンの 1,3-双極子環化反応に適用し，検証を行った．まず i)によりスピン混入誤差の分子構造に対する影響を定量的に明らかにした．次に ii)の反応は協奏反応機構で進行することが示されているが，既存の手法では逐次反応機構を与える場合がある．そこで AP-opt 法を用いたところ,協奏反応機構のみが得られた．つまり従来法は偽の反応経路を与えうるが，開発した AP-opt 法は正しい反応機構を求めることができた．このようにジラジカル系の電子構造及び分子構造の決定に必要な手法を開発・評価し，その結果非常に有用であることを実証した．電子構造及び分子構造からスピン混入誤差を取り除いて化学反応を高精度に予測するという研究は現在までになく，本研究は新規性のあるものと思われる．

論文審査の結果の要旨

量子化学計算を用いて化学反応を解明するためには，電子構造と分子構造の両方を高精度に求める必要がある．単配置参照理論に基づく計算手法は閉殻分子の平衡構造付近を対象に開発されてきたため，結合の乖離のように化学反応における重要な現象を記述するのが困難である．これは軌道エネルギーが(擬)縮退するにつれ多配置効果を波動関数に取り込む必要があるが，一般的な単配置参照理論ではこれを有効に含まめないためである．この問題を解決するために、多配置参照理論や対称性の破れた分子軌道を用いる非制限計算法がその解決方法として提案されてきた．しかしながら，化学反応を精度良く，かつ適度な計算機負荷で予測できる既存の手法は極めて少ない．このような背景から申請者は，比較的簡便な非制限計算法に着目し,スピン混入誤差と呼ばれる特有の欠点を解決することで簡便かつ高精度に計算を実行する方法を提案した．

電子構造については既に提案されている近似スピン射影(approximate spin-projection; AP)法と呼ばれるエネルギー補正法を高精度電子相関理論にまで拡張した．AP 法を高精度電子相関理論に適用するためには，電子相関補正を行った波動関数の合成角運動量の 2 乗の演算子の固有値を求める必要がある．これを厳密に求めるのは非常に困難なため，近似解を適用した．本論文では，非制限 Hartree-Fock Coupled Cluster Sinlges and Doubles (UHF-CCSD)法への AP 補正(AP-UCCSD 法とする)を提案している．AP-UCCSD 法の検証計算として，現時点で最も高精度計算手法の 1 つである多配置参照理論の Mukherjee type CCSD (MkCCSD)法との比較を行った．その結果，様々なジラジカル分子において AP-UCCSD が従来の計算結果を大きく改善し，かつ低い計算機負荷で MkCCSD 法の結果を良く再現することを示した．

化学反応を議論するためには分子構造に対するスピン混入誤差の影響も考えられるが，これを定量的に示した例はない．そこで，射影したエネルギーの 1, 2 次導関数を露わに計算することで，スピン混入誤差を除去しながら構造最適化を実行する手法(AP-opt 法)の新規理論を開発した．本論文では，一重項メチレンの構造最適化，一重項酸素($^1\Delta_g$)とエチレンのシクロ環化反応，オゾンとエチレンの 1,3-双極子環化反応への適用を行った．その結果，基準振動数及び反応障壁といった物理量に大きな改善が見られ，AP-opt 法の有用性を示した．特に 1,3-双極子環化反応については既存の手法では誤った反応機構を与えるが，AP-opt 法は正しい反応機構を求められることが分かった．

以上のように，申請者は理論的側面から化学反応の解明の研究に大きく貢献したのみならず，開発した手法は実在系を対象とした研究への寄与が見込まれる．よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める．