

第6章 付録

6-1 量子化学の理論および各手法の概要について

時代的変遷を軸に大まかに分類すると、経験的分子軌道法(Hueckel 法、拡張 Hueckel 法)、半経験的分子軌道法 (PPP 法: π 電子近似、NDDO 法: $\pi + \sigma$ 電子)、非経験的分子軌道法、密度汎関数法 等になる。大まかな時代的潮流として、二電子積分等の巨大なパラメーターを数値的に厳密に扱う非経験的手法 (*ab-initio*法) が主流になるなど、コンピューターの高速度の恩恵を受けて種々の近似を取り払うことが可能になり計算規模も大きくなる傾向にある。

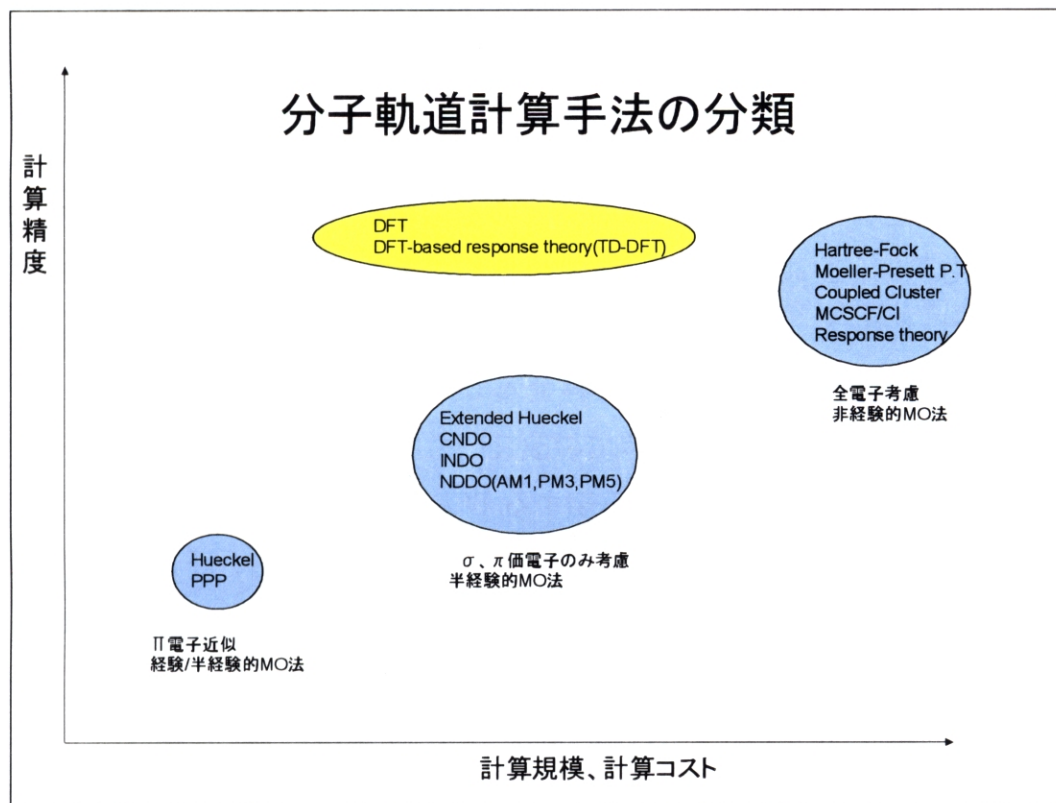


図 6. 1. 1 各種量子化学計算手法の計算コストと精度

Hartree-Fock (HF) 近似 [1, 2]

量子力学の基礎方程式である定常状態の Schrodinger 方程式では、3 体以上

の相互作用系に対する厳密解析解は存在せず、何らかの数値的近似法に訴える必要がある。分子中で複数の原子核に束縛された N 個の電子の複雑な相互作用中を運動する一つの電子について、Pauli の排他原理を満たしつつ残りの $(N-1)$ 電子との有効相互作用場の中で独立に運動する描像に基づいて、多体問題を 1 電子問題に還元する Hartree-Fock 近似が出発点となっている。この手法は現在、巨大系の定性的電子状態や小、中規模系の高精度電子状態計算のための入力波動関数として広く用いられている。Hartree-Fock 方程式の解法は、分子軌道を線形展開 (LCAO 展開) することで行列方程式 (Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程式) に還元し、行列固有値問題を解くことに帰着する。HFR 方程式を構成する Fock 行列要素中の二電子積分は膨大な量になるため、半経験的分子軌道法ではこれらをパラメータ化することで計算コストをスリム化している。MOPAC シリーズとして発展を続けている代表的な半経験的分子軌道法は、NDDO 近似とよばれる二電子積分の簡略化が行われている [3]。

NDDO 近似の計算アルゴリズムでは最小基底を使用しており、しかも $A0$ 重なり行列の直交化を省くため、計算は後述する非経験的 MO 法や DFT に比べて約 10^3 - 10^4 倍も早い。生成熱の再現は非常に良く、異常原子価や特異的な分子間相互作用のない系では、高精度で正しい分子構造を与える。NDDO 近似の欠点は、水素結合を再現できないことと、遷移金属の良いパラメータが存在しない点である。MNDO/H [4] や AM1 [5] 等での改良にも関わらず、水素結合が再現できないことは、水素結合を定性的に再現する DFT と比較して、タンパク質等の生体高分子の計算を行う上で大きな欠陥である。しかしながら、DFT においては、交換相関ポテンシャルのグリッド集積計算等で、誤差の蓄積が生じて構造最適化が困難になる事情もあり、上記の 2 つの問題が解決すれば、計算高速性に優れた NDDO 近似計算が再び台頭する可能性も大きい [6]。

Ab-initio HF 法は、二電子積分をあらわに計算する。基底関数の質を上げることによって、原理上は HF limit と呼ばれる HF 近似の厳密解に迫ることができる。スピンの異なる電子を同じ空間軌道に束縛する制限 (Restricted) HF 法と、違う空間軌道への分布を許す非制限 (Unrestricted) HF 法があり、後者は、不対電子を持つ奇数電子系やビラジカルや高スピン錯体のような開殻系についての記述が、RHF 法より向上する。これは電子相関効果の一部を UHF が取り込んでい

るためである。HF 近似は系の全電子エネルギーを高精度に算出し、水分子の場合、99.5%がHF 近似で取り込まれ、相関エネルギー（厳密な全電子エネルギーとHF エネルギーの差）は0.5%程度と言われている。しかし、この0.5%は化学結合や異性体間の相対エネルギー等、化学現象を本質的に左右する量であるために安易に無視できない。HF 近似は平衡構造近傍の物性値は概ね良い結果を与えるが、例外として、一酸化炭素の双極子モーメントベクトルの向きがHF 極限でも反対に予測される[7]、F₂O₂分子のO-O距離が異常に長く予測される一方でF-O距離は異常に短く算出される [8]、ピラジカル性の強いオゾン分子の各調和振動数が異常に大きく算出される例などが良く知られている。HF 近似では、非結合相互作用の見積もりが不十分で、van der Waals 結合集合体を生成する多くのケースで結合を生成しない反発的エネルギー曲面を与えることがある。また、分子の乖離過程の記述が貧弱なために化学反応のエネルギー局面の追跡には定量的精度を期待できない。

Post-SCF 理論

独立粒子モデルに基づくHF 理論では、化学結合の組換時に起きる電子配置の変化に伴う配置混合効果（静的電子相関）や、HF 有効平均場から外れた電子間の近距離衝突（動的電子相関）を考慮できない。この二つの電子相関は異なった性質を持ち、静的電子相関はクーロン相互作用に基づく非局所的相関であるのに対して、動的電子相関は fluctuation potential (HF 平均場と実際の相互作用の差)に基づいていて電子の周りに局在している[9, 10]。この二つの電子相関を精度よくかつバランスよく考慮するために様々な手法が開発されている。

	特徴	計算コストの基底関数 (N) 依存性	系の大きさに対する無矛盾性 (Size-consistency)
CI	最も一般的な方法。計算手続きが明快。	N^6	満たされない
MCSCF	コンパクトな CI 空間で最適な分子軌道を求める。静的電子相関の大部分を取り込めるため、分子の乖離過程の定性的記述やより高度な計算の入力に用いられる。	N^6	満たされない
Perturbation theory	動的電子相関を効率よく取り込むことができる。MCSCF と組み合わせた MRMP や CASPT は定量的議論に用いられる高精度手法	N^6	満たされる
Coupled-Cluster theory	連結クラスター定理に基づいて電子相関を見通しよく効率的に取り込むことができる。	N^6	満たされる
DFT	HF-SCF と同等のコンパクトな計算で電子相関の大部分をカバーできる。	N^2-N^3	満たされる

CI 法, MCSCF 法 [11]

CI 法は、HF 電子配置を出発配置として、1 電子励起、2 電子励起、……の電子配置を生成し、試行関数としてその線形結合をとり Litz の線形変分原理を Hamiltonian に対して適用して全エネルギーの変分極値化を達成する方法である。

$$\Psi = C_0 \Phi_0 + \sum_{\alpha, r} f_{\alpha}^r \Phi_{\alpha}^r + \sum_{\substack{\alpha < \beta \\ r > s}} f_{\alpha\beta}^{rs} \Phi_{\alpha\beta}^{rs} + \dots \quad (6.1.1)$$

$$HC = EC \quad (6.1.2)$$

Hamiltonian 中には二電子相互作用までしか入っていないため、3 電子以上の軌道が異なる配置間の行列要素はゼロになる。従って、CI 行列は以下の帯行列構造となっている。

$$H = \begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} & 0 & 0 & 0 \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} & H_{13} & 0 & 0 \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} & 0 \\ 0 & H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} & H_{35} \\ 0 & 0 & H_{42} & H_{43} & H_{44} & H_{45} \end{bmatrix} C = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{bmatrix} \quad (6.1.3)$$

CI 法の特徴は、CI 固有値問題を解いて得られる各 i 番目の固有値が i 番目の励起状態エネルギーの上限を与えるため、基底状態と励起状態の両方に対して適用できる点である。与えられた分子軌道から構成される全ての励起配置を含めた CI は full-CI と呼ばれる。Full-CI は基底関数を与えれば一意的に決定され、基底関数で張られた空間内での変分に対して最適な解を与える。しかし、軌道数の増加に対して急激に配置関数が増大するため、小分子を除いては実際上実行不可能である。CI 展開を打ち切る指針としては、動的電子相関は電子衝突に由来することから、2 電子励起、4 電子励起（別の空間での 2 つの 2 電子衝突）、… が重要であると定性的に推測されるので、二電子励起配置まで取り込んだ SD-CI、4 電子励起まで取り込んだ SDTQ-CI 等が標準的に用いられている。さらに高度な電子相関を考慮するため、摂動によって見積もった 4 電子励起寄与を外挿する Davidson 法[12]、Hartree-Fock 配置以外の参照配置からの励起配置を取り込んだ多参照配置 CI (MR-CI) 法も用いられている。MR-CI では、単配置参照 CI (SR-CI) で問題となる平衡点から外れた場所での size-inconsistency が改善され、定量的な化学反応の追跡に使える高精度な手法である。また HF 配置以外からの参照配置を取り込んでいるために励起状態の記述も向上しており、基底状態と励起状態の解の精度もバランスがとれているため、励起エネルギーの定量的見積もりにも使える。MR-CI の問題もやはり計算量の爆発的増加である。CI 展開の収束を早める手法として、正準 MO (canonical MO) をユニタリ変換して一電子密度行列を対角表示する Natural Orbital が用いられている[13-15]。

古典的な手法では CI 行列要素を計算していたが、CI 行列要素を経由せずに繰り返し計算により大次元 CI 問題を直接解く解法 (direct-CI 法) が現在の主流になっている [16, 17]。

CI 法で用いる分子軌道は HF-SCF 等で求められたセットに固定されているが、MCSCF 法では CI 法を行いつつ用いる分子軌道も最適化する手法である。最近の主流は、ユニタリー変換に不変になるように最適化する MO 空間内の full CI 配置 (Complete Active Space : CAS) を採用する CASSCF 法である。CASSCF 法は計算の収束が良好であり物理的任意性がない長所がある反面、CAS 空間の増加に対して生成される励起配置が急激に増加して計算規模が大きくなるため、12-14 の CAS 空間が計算遂行上の限界となっている。

クラスター展開法 [18]

CI 法では、参照状態から見た電子励起数の違いに基づいて波動関数を線形展開した。クラスター展開法ではこの展開を別の数学的表現で行う。

$$\Psi = \exp(S)\Phi$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

(6.1.4)

クラスター演算子 S_N は、参照配置 Φ に作用して N-電子励起状態を生成する演算子で、CI 展開とは以下の関係で結ばれる。

$$C_1 = S_1$$

$$C_2 = S_2 + \frac{(S_1)^2}{2!}$$

$$C_3 = S_3 + \frac{(S_1)^3}{3!} + S_1 S_2$$

$$C_4 = S_4 + \frac{(S_1)^4}{4!} + \frac{(S_2)^2}{2!} + S_1 S_3 + \frac{(S_1)^2 S_2}{2!}$$

(6.1.5)

各項のうち、単独の演算子で表現されている項は linked 項とよばれ、複数の

演算子の積で表現されている項は unlinked 項と呼ばれる。N 次の linked 項 S_N は N 個の電子が一箇所で衝突する効果を表現している。一次の項の exponential 展開で打ち切った展開は Thouless の定理と呼ばれ、M0 空間でのユニタリー変換を表現している。HF-SCF 解はこの展開で与えられる。次の二電子励起生成演算子 S_2 の exponential 展開では、展開の N 次の項 $(S_2)^N$ が、N 個の二電子ペアが空間の異なる場所で衝突する効果を表現している。これ以上の高次 linked 項で表現される 3 電子以上が同じ空間で衝突する度合いは非常に小さいと考えられる。従って、効率的なクラスター展開の指針は、 S_2 の unlinked 項を exponential 展開の高次まで取り込み、他の項は低次で打ちきることと推測される。実際にこの展開で動的電子相関の大部分が取り込まれることが実証されている。クラスター展開法の長所は、CI 展開に比べて圧倒的に展開数が少ないことで、CI 法で取り込まれている各自の寄与の小さい linked 項や unlinked 項を省くことができることに由来している。ただし、実際の計算コストは小さくない。クラスター演算子 S_N としてスピン対称性を満たす励起演算子を選んだ手法が SAC (Symmetry Adapted Cluster) 法、これを励起状態に対して適用したのが現代の標準的な非経験的分子軌道プログラム Gaussian03 に搭載された SAC-CI 法である [19-21]。SAC-CI 法では、基底状態と励起状態を別々に解くことなしに直接に状態間エネルギーを求めることができるため、励起エネルギーを求めるのに非常に適した方法である。EOM-CC (Equation of Motion-Coupled Cluster) 法は、理論的には全く SAC-CI と等価である [22, 23]。クラスター展開法は CI のように変分法ではないのでエネルギーの上限値を与える保証はなく、厳密解よりも下に出ることもしばしばある。平衡構造から離れた点での記述や各励起状態のバランスのとれた記述に必要な多参照配置関数を用いたクラスター展開法も提案され、実用化に向けた研究が進んでいる。

摂動法

電子相関問題に使われている摂動法は Rayleigh-Schroedinger (RS) 摂動論に基づく Moeller-Plesset (MP) 摂動論で、厳密解の存在する HF Hamiltonian と厳密な Hamiltonian の差を摂動項として波動関数とエネルギーを展開することで、MP2 (二次摂動)、MP3 (三次摂動)、… と各次数の補正項が得られる。

$$V = H - H_0 = H - \sum_i F_{(i)} \quad (6.1.6)$$

$$\begin{aligned} E(\text{MP2}) &= E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} \\ &= \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \sum_{ijab} \frac{|\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \end{aligned} \quad (6.1.7)$$

MP 摂動論では、摂動の各次数で size-consistent であるという長所がある。摂動が小さい場合 (平衡構造の近傍) では速やかに摂動が収束するので非常に有効な反面、摂動が大きい場合 (平衡構造から大きく外れた系) には展開が振動したり発散する場合もある。このような場合にも使える有力な手法として参照配置を Hartree-Fock ではなく CASSCF にとり、ゼロ次 Hamiltonian として CASSCF Hamiltonian を用いて摂動展開を行う手法が開発されている [24-31]。これらの手法は分子の多様な状態に対して柔軟性があり、計算コストや収束テクニックを要するものの、現代の高精度電子状態計算手法の主流の一つとなつつある。MOLCAS ソフトウェア [103] で実装されている多配置参照 2 次摂動法 (CASPT2) では、以下のアルゴリズムが用いられている [32, 33]。まず、配置空間を 4 種類に分割する。

- (1) V_0 : 参照配置として用いられる CASSCF 波動関数
- (2) V_k : V_0 の補空間を張る CASSCF 配置
- (3) V_{SD} : V_0 からみて一電子および 2 電子励起配置
- (4) V_{TQ} (1-3) 以外の高次の励起配置

ここで (1) と (2) はハミルトン直交の関係にあり、(1) と (3) もまた直交している (二電子以上異なる電子配置を有するため)。CASPT2 では、ゼロ次の波動関数として CASSCF 空間 ($V_0 + V_k$) をとり、($V_0 + V_k$) 空間と V_{SD} 空間の相互作用

用を摂動の一次にとり (first order interacting space)、一次摂動の波動関数を V_{SD} 空間の線形展開によって表現する。 V_{SD} 空間の具体的な電子配置は、 V_k 空間 (active space 内の励起配置) の外への 1, 2 電子励起配置なので、

(inactive) \rightarrow (active), (active) \rightarrow (secondary), (inactive) \rightarrow (secondary)

のいずれかの励起配置に属する。Active 空間への励起のみによって構成される配置を internal excitations, active 空間および secondary 空間への励起が混在している配置を semi-internal excitations, secondary 空間への励起のみによって構成される配置を external excitations と呼ばれる。ゼロ次のハミルトニアンとして、一電子演算子 \hat{F} を前述の各空間へ遮蔽した和が用いられる。

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ\dots} \hat{F} \hat{P}_{TQ\dots} \quad (6.1.8)$$

$$\hat{F}_{pq\sigma} = \hat{a}_{p\sigma} [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^\dagger] - \hat{a}_{p\sigma}^\dagger [\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}] \quad (6.1.9)$$

このゼロ次ハミルトニアンは、単一行列式の closed shell の極限で Moeller-Plesset 演算子に収束する。上記の CASSCF ゼロ次波動関数およびゼロ次ハミルトニアンを用いた Moeller-Plesset 一次摂動は以下のようなになる。

$$(\hat{H}_0 - E_0) |\Psi_1\rangle = -(\hat{H} - \hat{H}_0) |0\rangle \quad (6.1.10)$$

上記に対して、 $|\Psi_1\rangle$ を V_{SD} 空間で線形展開した表現 $|\Psi_1\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle$

を代入して、展開係数を決定する以下の式を得る。

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{F} - E_0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | 0 \rangle \quad (6.1.11)$$

密度汎関数法 (DFT 法)

当初、固体物理分野で導入された手法で、1980 年代後半に化学的精度を達成

する研究が進み、近年急速に発展、浸透している手法である。電子相関を考慮する際、波動関数ベースの Post-SCF 理論が厳密なハミルトニアンに対する近似波動関数を構築していくのに対して、DFT 法では Hohenberg-Kohn の電子密度変分原理に基づき電子相関を取り込んだ有効 1 電子ハミルトニアンに対する独立粒子方程式を解く。DFT では、平衡構造近傍の基底状態の諸物性（平衡構造、振動数、生成熱、イオン化エネルギー、電子親和力）に対して、電子相関を取り込んだ高精度予測値を得ることができる。また、「波動関数の電子間距離に関する一次微分の $r \rightarrow 0$ 極限值が有限値 ($r \rightarrow 0$ での波動関数値の $1/2$) に収束する」という Correlation Cusp 条件を満たすために、基底関数依存性が小さく [34, 35]、比較的小さな計算コストで高精度な結果を期待できる手法であるため、生体高分子を始めとする諸分野への応用が期待されている。

DFT の計算アルゴリズムは *ab-initio* HF と同様で、HF 方程式の代わりに Kohn-Sham 方程式と呼ばれる一電子有効ハミルトニアン非線形方程式を基底関数展開して HFR 方程式と同系の代数方程式に変換し、これを繰り返し法で解く。したがって計算負荷は *ab-initio* HF と同等である。異なる点は、HF 方程式の一電子ハミルトニアンの非局所交換演算子部分の代わりに、経験的に改良された様々な交換相関ポテンシャル項を導入することで、HF レベルで欠落している電子相関を取り入れることが可能であり、高精度な結果が期待できることである。実際、DFT 法は多くの有機分子の諸物性（分子構造、エネルギー等）について信頼性の高い計算精度を有することが報告されており、近年非常に多くの系で用いられている。交換相関ポテンシャル項に最もポピュラーな B3LYP 交換相関ポテンシャルを用いた DFT の具体的なパフォーマンス特性をまとめる [36]。

- (1) 多くの典型元素化合物について MP2 と同等以上の計算精度を与える。
- (2) 6-31+G(d, p) 以上の基底関数を用いた水素結合の再現は MP2 と同等レベル
- (3) 開殻系分子の構造誤差は MP2 より小さい。スピン多重項の小さい状態をより安定に見積もる傾向がある。
- (4) 転移反応の活性化エネルギーは、MP2 とほぼ同等の数値を与える。SN₂ 求核置換反応では、実験値より過小評価する。

6-2 分極伝播演算子法について

6-2-1 序論

分極伝播演算子法は、原子分子の励起スペクトルを算出する一手法であり、自由電子ガスモデルの基底状態エネルギーの計算にはじまり、イオン化や励起プロセスの記述や外的刺激（光、電場、磁場）に対する分子の応答物性の算出に用いられるようになった。記述すべき化学プロセスによって用いられる伝播演算子は異なり、一電子放出/捕獲プロセスには電子伝播演算子（Electron Propagator：一電子 Green 関数）が用いられ、電子伝播演算子の極がそれぞれイオン化ポテンシャル/電子親和力に相当する。励起エネルギーや動的な双極子分極率のような応答物性は分極伝播演算子（Polarization Propagator：二電子 Green 関数）が必要になる。Auger スペクトルに見られる二光子吸収や多光子励起には、さらに高階の伝播演算子が用いられる。このうち、分極伝播演算子法の原子分子系への適用現状は、乱雑位相近似 (Random Phase Approximation：RPA) とその自己無撞着法 (Self Consistent RPA) が主流であった。近年の電子計算機の発展により、RPA を基点として、より大規模で高精度な解法が開発、実装されている。その動向は大きく分けて二つに分けられる。一つは、単一行列式で表現される Hartree-Fock 配置から多配置への参照配置の拡張 (Multi Configurational Self Consistent RPA：MCRPA)、もう一方は分極伝播演算子の摂動展開を一次で打ち切る (RPA) のではなく、より高次まで考慮するアプローチである。

6-2-2 分極伝播演算子の定義

演算子 \hat{P} で表される物理量の期待値の時間発展は、以下の久保の線形応答関数で記述される [36]。

$$\langle \psi | \hat{P} | \psi \rangle = \langle 0 | \hat{P} | \psi \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \hat{P}; V_{\omega}(t'-t) \rangle \rangle' e^{(e-i\omega)t'} \quad (6-2-1)$$

ここで、 V_{ω} は外界からの周期的摂動を表し、 $\langle \langle \dots \rangle \rangle$ は以下の伝播演算子（または遅延 2 時間 Green 関数）として定義される。

$$\langle \langle P; Q \rangle \rangle' = -i\Theta(-t) \langle 0 | [P, Q(t)] | 0 \rangle \quad (6-2-2)$$

ここでステップ関数の定義は $\Theta(\tau) = \begin{cases} 1, \tau > 0 \\ 0, \tau < 0 \end{cases}$

粒子数を保存する演算子 \hat{P} , \hat{Q} の選択によって種々の分極伝播演算子が定義される。例えば、 \hat{P} , \hat{Q} を位置演算子 r にとれば動的な分極率を決定する伝播演算子が定義される。単純に $\hat{P} = a_m^\dagger a_\alpha$ ととれば、粒子-空孔伝播演算子が定義される。(以下、ギリシャ添字は被占軌道、ローマ添字は空軌道を指す。) 時間依存表現の分極伝播演算子を Fourier 変換することでスペクトル表示 (Lehman 表示) が得られる。 \hat{P} , $\hat{Q} = r$ ととれば、極は励起エネルギーに対応し、留数が遷移モーメントに対応する。

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_{E+i\epsilon}^r = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | P n \rangle \langle n | Q | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\epsilon} - \frac{\langle 0 | Q | n \rangle \langle n | P | 0 \rangle}{E + E_n - E_0 + i\epsilon} \right\} \quad (6-2-3)$$

6-2-3 分極伝播演算子の運動方程式

相互作用表示での演算子 \hat{P} は次の Louville 方程式に従う。

$$i \frac{\partial \langle\langle P; Q(t) \rangle\rangle}{\partial t} = -\delta(t) \langle 0 | [P, Q] | 0 \rangle + \langle\langle P; [Q(t), H_0] \rangle\rangle \quad (6.2.4)$$

Fourier 変換してスペクトル表示を取ると

$$-E \langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = -\langle 0 | [P, Q] | 0 \rangle + \langle\langle P; [Q(t), H_0] \rangle\rangle_E \quad (6.2.5)$$

これを繰り返し適用すると

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = \frac{1}{E} \langle 0 | [P, Q] | 0 \rangle + \frac{1}{E^2} \langle 0 | [P, [H_0, Q]] | 0 \rangle + \frac{1}{E^3} \langle 0 | [P, [H_0, [H_0, Q]]] | 0 \rangle + \dots$$

(6.2.6)

(6.2.6) は伝播演算子のモーメント展開と呼ばれる。この無限展開を超演算子 [37] による表式

を用いて実用的な表現に移行する。

次の3つの表式を定義する。

$$\text{binary product} \quad (P | Q) = \langle 0 | [P^\dagger, Q] | 0 \rangle \quad (6.2.7)$$

$$\text{超演算子 } \hat{H} \quad \hat{H}P = [H, P] \quad (6.2.8)$$

超演算子のレゾルベント $(E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} = \frac{1}{E} [\hat{I} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\hat{H}_0)^n}{E}]$ (6.2.9)

これらを用いると (6.2.6) 式は

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = (P^\dagger | (E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} | Q) \quad (6.2.10)$$

と書け、さらに超演算子のレゾルベントの inner projection を導入すると

$$(E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} = |h\rangle \langle h| (E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} |\tilde{h}\rangle \langle \tilde{h}| \quad (6.2.11)$$

となる。結局、分極伝播演算子の運動方程式の最終表式は以下の (6.2.12) のようになる。この式は Green 関数の摂動展開に用いられる Dyson 方程式と等価になる。

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E = (P | h\rangle \langle h| (E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} |\tilde{h}\rangle \langle \tilde{h}| | Q) \quad (6.2.12)$$

この厳密な表式において演算子 h は完全系を張る、つまり基底状態 $|0\rangle$ に作用して全ての可能な励起配置 $|n\rangle$ を生成する。基底状態として Hartree-Fock 状態 $|SCF\rangle$ をとれば、演算子 h は次式のように粒子保存演算子の無限展開の形で表される。

$$h = \{h_2, h_4, h_6, \dots\}$$

$$h_2 = \{q^\dagger, q\} = \{a_m^\dagger a_\alpha, a_\alpha^\dagger a_m\}$$

$$h_4 = \{q^\dagger q^\dagger, qq\} = \{a_m^\dagger a_\alpha a_n^\dagger a_\beta, a_\beta^\dagger a_n a_\alpha^\dagger a_m\}$$

実際の計算においては、(6.2.12) の展開を有限で打ち切って励起エネルギーおよび遷移モーメントを求めることになる。

6-2-4 乱雑位相近似 (RPA; Random Phase Approximation)

式 (6.2.12) において基底状態として $|SCF\rangle$ をとり、 \hat{h} の展開を h_2 で打ち切ると RPA になる。

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{RPA} = ((P | \hat{q}^\dagger), (P | \hat{q})) \begin{pmatrix} (q^\dagger | E\hat{I} + \hat{H} | \hat{q}^\dagger) & (q^\dagger | E\hat{I} + \hat{H} | q) \\ (q | E\hat{I} + \hat{H} | q) & (q | E\hat{I} + \hat{H} | \hat{q}^\dagger) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\hat{q} | Q) \\ (q | Q) \end{pmatrix} \quad (6.2.13)$$

スピン軌道が実の場合、行列表現になり

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{RPA} = \begin{bmatrix} \tilde{P} & -\tilde{P} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} EI - A & -B \\ -B & -EI - A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q \\ -Q \end{bmatrix} \quad (6.2.14)$$

具体的な各行列要素は下記のようなになる。

$$(P | q_{m\alpha}^\dagger) = \langle SCF | [P^\dagger, a_m^\dagger a_\alpha] | SCF \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn}$$

$$(Q_{m\alpha} | q_{n\beta}^\dagger) = 0$$

$$A_{m\alpha, n\beta} = (q_{m\alpha}^\dagger | H | q_{n\beta}^\dagger) = \langle SCF | [a_\alpha^\dagger a_m, H, a_n^\dagger a_\beta] | SCF \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn} (\varepsilon_m - \varepsilon_\alpha) + (m\alpha | \beta n) - (mn | \beta\alpha)$$

$$B_{m\alpha, n\beta} = (q_{m\alpha} | \widehat{H} | q_{n\beta}^\dagger) = (\alpha n | \beta m) - (\alpha m | \beta n)$$

結局、(6. 2. 14)の極（励起エネルギーに相当）は次の非エルミート型の固有値問題に帰着される。

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_\lambda = w_\lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_\lambda \quad (6. 2. 15)$$

この式が対構造であることを考慮すると

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} = w_\lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{bmatrix} \quad (6. 2. 15)$$

と書ける。後のスペクトル表示に便利なように次式のとおり書き直す。

$$\begin{bmatrix} EI - A & -B \\ -B & -AI - A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} = w_\lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} EI - \omega & 0 \\ 0 & EI + \omega \end{bmatrix} \quad (6. 2. 16)$$

固有ベクトル $\begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_\lambda$ および $\begin{bmatrix} Y \\ Z \end{bmatrix}_{-\lambda}$ の規格化条件

$$\begin{bmatrix} \tilde{Z} & \tilde{Y} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E - I & 0 \\ 0 & -E - I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix} = Z\tilde{Z} - Y\tilde{Y} = 1$$

$$\begin{bmatrix} \tilde{Y} & \tilde{Z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y \\ Z \end{bmatrix} = Y\tilde{Y} - Z\tilde{Z} = 1$$

を用いると(6. 2. 16)の逆行列は

$$\begin{bmatrix} EI - A & -B \\ -B & -AI - A \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} Z & Y \\ Y & Z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} EI - \omega & 0 \\ 0 & EI + \omega \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \tilde{Z} & \tilde{Y} \\ -\tilde{Y} & -\tilde{Z} \end{bmatrix} \quad (6. 2. 17)$$

(6. 1. 15)を(6. 1. 11)へ代入し、以下の励起、脱励起演算子を導入すると

$$\mathcal{O}_\lambda^\dagger = \tilde{q}^\dagger Z_\lambda + \tilde{q} Y_\lambda = \begin{bmatrix} \tilde{q}^\dagger \\ \tilde{q} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_\lambda \quad (6. 2. 18)$$

$$\mathcal{O}_\lambda = \tilde{q}^\dagger Y_\lambda + \tilde{q} Z_\lambda = \begin{bmatrix} \tilde{q}^\dagger \\ \tilde{q} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y \\ Z \end{bmatrix}_\lambda \quad (6.2.19)$$

最終的な RPA の分極伝播演算子は次のように表される。

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{RPA} = \sum_\lambda \left[\frac{(P | \mathcal{O}_\lambda^\dagger)(\mathcal{O}_\lambda^\dagger | Q)}{E - \omega_\lambda} - \frac{(P | \mathcal{O}_\lambda)(\mathcal{O}_\lambda | Q)}{E + \omega_\lambda} \right] \quad (6.2.20)$$

つぎに RPA と CI との行列要素の比較を行って、RPA で考慮されている電子相関を考察する。前述した RPA の A, B 行列要素を、CI との対応が分かりやすい形に書き直してみると

$$\begin{aligned} A_{m\alpha, n\beta} &= \langle SCF | a_\alpha^\dagger a_m H a_n^\dagger a_\beta | SCF \rangle - \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn} \langle SCF | H | SCF \rangle \\ B_{m\alpha, n\beta} &= \langle SCF | H a_n^\dagger a_\beta a_m^\dagger a_\alpha | SCF \rangle \end{aligned} \quad (6.2.21)$$

となる。A 行列は SECI (一電子励起 CI) 行列そのものであり、B には二電子励起配置と $|SCF\rangle$ との相互作用が含まれている。もし B がゼロ行列なら RPA は SECI になるので、RPA において SECI を超える電子相関は B 行列を通じて入ってくる。RPA の一般的性質として、

(RPA-1) 二種類の遷移モーメントの定義 (in dipole strength, in dipole velocity) が完全基底系で成立する

$$\begin{aligned} \langle 0 | r | \lambda \rangle &= (r | \mathcal{O}_\lambda^\dagger) \\ \langle 0 | p | \lambda \rangle &= (p | \mathcal{O}_\lambda^\dagger) \end{aligned}$$

(RPA-2) Thomas-Reiche-Kuhn の sum rule が満たされる (振動子強度の和が総電子数になる)

(RPA-3) (6.2.12) 式において $E=0$ とおくと CHF (coupled Hartree-Fock) 方程式に帰着する

(RPA-4) 励起エネルギーと遷移モーメントは fluctuation potential の一次まで正確である

(RPA-5) 励起エネルギーと遷移モーメントは占有および空軌道内のユニタリー変換に対して不変になる。

(RPA-6) killer condition が満たされない。

$$\mathcal{O}_\lambda^E | O^E \rangle = C_E | O^E \rangle \quad (6.2.22)$$

実際

$$\sum_{\alpha m} q_{m\alpha}^\dagger Y_{m\alpha,\lambda} + q_{\alpha m} Z_{\alpha m,\lambda} |SCF\rangle = \sum_{m\alpha} Y_{m\alpha,\lambda} a_m^\dagger a_\alpha |SCF\rangle \quad (6.2.23)$$

となり、参照状態が $|SCF\rangle$ では killer condition を満たさない。

RPA には、Hartree-Fock 近似と同様に解の不安定性の問題が存在する。系に与えられた対称性のなかで N 番目の固有状態を参照状態に取った時、解が安定ならば残りの (N-1) 個の極 (励起エネルギー) は負の値でなければならない。(N-1) 以上もしくは以下の負の励起エネルギーが算出された場合は、系は「不安定」と呼ばれる。安定な解の具体例は

基底状態 : A+B, A-B 各行列が positive define (全ての固有値が正)

最低励起状態 : A+B, A-B がそれぞれ 1 つずつの負の固有値を持つこと

それ以上の励起状態 : あらかじめ判断する基準はない

RPA は一重項-一重項励起エネルギーに対してはよい記述が期待できる (一般的には 0.5-1.0eV もしくは 5-10% 程度の誤差) が、三重項-三重項励起エネルギーやイオン化エネルギー等の予測精度は悪い。典型的な例として、酸素分子の、三重項-三重項励起エネルギーは RPA では 0.39eV と予測されるが、実測値は 6.3-6.5eV である [38, 39]。また、遷移モーメントの計算精度は悪く、実験値と比較して 20-25% 程度の誤差があるとされている。RPA を改善する指針として、以下の二つの方法を取り上げる。一つは、参照状態として $|SCF\rangle$ ではなく多配置を用いる (Multi Configurational RPA), もう一つは分極伝播演算子のモーメント展開を二次まで考慮する (Second Order PPA: SOPPA) 方法である。

6-2-5 多配置乱雑位相近似 (Multi Configurational RPA : MCRPA)

MCRPA では、参照配置として $|SCF\rangle$ の代わりにその線形結合である MCSCF 配置を用いる。

$$|0\rangle = \sum_i C_{i0} |\Psi_i\rangle \quad (6.1.22)$$

線形演算子 \hat{h} は、次式のように粒子-空孔演算子 \hat{Q} と状態遷移演算子 \hat{R} で定義される。U は、各スピン軌道と CI 状態ベクトルを同時に Unitary 変換する演算子となっている。

$$h = \{Q^\dagger(0,0), R^\dagger, Q(0,0), R\} = \{U^\dagger, R\}, Q^\dagger(0,0) = \{a^\dagger, a_s, r > s\}, R^\dagger = |n\rangle\langle 0| \quad (6.2.24)$$

ここで $|n\rangle$ は MCSCF 基底状態 $|0\rangle$ と直交する補空間を構成する。

$$|n\rangle = \sum_i C_{in} |\Psi_i\rangle \quad (6.2.25)$$

MCRPA の分極伝播演算子が従う方程式は (6.2.11) 式に (6.2.25) 式を代入して

$$\langle\langle P^\dagger; Q \rangle\rangle_\varepsilon = ((P|\tilde{U}^\dagger)(P|\tilde{U})) \begin{pmatrix} (U^\dagger|E\hat{I}-\hat{H}|\tilde{U}^\dagger) & (U^\dagger|E\hat{I}-\hat{H}|\tilde{U}) \\ (U|E\hat{I}-\hat{H}|\tilde{U}^\dagger) & (U|E\hat{I}-\hat{H}|\tilde{U}) \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} (U^\dagger|Q) \\ (U|Q) \end{pmatrix} = (P, -P) \begin{pmatrix} ES-A & E\Delta-B \\ -E\Delta-B & -ES-A \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} Q \\ -Q \end{pmatrix} \quad (6.2.26)$$

ここで、A, B, S, Δ行列の具体形はそれぞれ、

$$\begin{aligned} A &= \begin{pmatrix} \langle 0|[Q, [H, \tilde{Q}^\dagger]]|0\rangle & \langle 0|[R^\dagger, [H, \tilde{Q}]]|0\rangle \\ \langle 0|[R, [H, \tilde{Q}^\dagger]]|0\rangle & \langle 0|[R, [H, \tilde{R}^\dagger]]|0\rangle \end{pmatrix} \\ B &= \begin{pmatrix} \langle 0|[Q^\dagger, [H, \tilde{Q}]]|0\rangle & \langle 0|[R, [H, \tilde{Q}^\dagger]]|0\rangle \\ \langle 0|[R^\dagger, [H, \tilde{Q}]]|0\rangle & \langle 0|[R^\dagger, [H, \tilde{R}]]|0\rangle \end{pmatrix} \\ S &= \begin{pmatrix} \langle 0|[Q, \tilde{Q}^\dagger]|0\rangle & \langle 0|[R^\dagger, \tilde{Q}^\dagger]|0\rangle \\ \langle 0|[R, \tilde{Q}^\dagger]|0\rangle & \langle 0|[R, \tilde{R}^\dagger]|0\rangle \end{pmatrix} \\ \Delta &= \begin{pmatrix} \langle 0|[Q^\dagger, \tilde{Q}^\dagger]|0\rangle & \langle 0|[R, \tilde{Q}^\dagger]|0\rangle \\ \langle 0|[R^\dagger, \tilde{Q}^\dagger]|0\rangle & \langle 0|[R^\dagger, \tilde{R}^\dagger]|0\rangle \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.1.27)$$

となる。実の励起エネルギーを得るためには、(6.2.26) 中の逆行列がエルミートでなければならない。このために、演算子の作用順序に以下の規則が必要となる。すなわち A, B 中でハミルトニアン \hat{H} が最初に orbital rotation operator \hat{Q} に作用し、次に CI transfer matrix R に作用しなければならない。MCRPA の励起エネルギーは次の固有値問題を解くことで得られる。

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_\lambda = w_\lambda \begin{bmatrix} S & \Delta \\ \Delta & -S \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_\lambda \quad (6.2.28)$$

次の励起・脱励起演算子を定義することで RPA と同様のスペクトル表示を得ることができる。

$$\phi_{\lambda}^{\dagger} = \widetilde{U}^{\dagger} Z_{\lambda} + \widetilde{U} Y_{\lambda} = \begin{bmatrix} \widetilde{U}^{\dagger} \\ \widetilde{U} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Z \\ Y \end{bmatrix}_{\lambda} \quad (6.2.29)$$

$$\phi_{\lambda} = \widetilde{U}^{\dagger} Y_{\lambda} + \widetilde{U} Z_{\lambda} = \begin{bmatrix} \widetilde{U}^{\dagger} \\ \widetilde{U} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Y \\ Z \end{bmatrix}_{\lambda}$$

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle^{MCRPA} = \sum_{\lambda} \left[\frac{(P | O_{\lambda}^{\dagger})(O_{\lambda}^{\dagger} | Q)}{E - \omega_{\lambda}} - \frac{(P | O_{\lambda})(O_{\lambda} | Q)}{E + \omega_{\lambda}} \right] \quad (6.2.30)$$

MCRPAにおいてもRPA同様の(RPA-1)から(RPA-5)の特徴が成立する。また、解の安定性についてもRPA同様、N番目の励起エネルギーが安定であるためには(N-1)個の負の固有値が出現しなければならない。実際には、行列A+BとA-Bの固有値の総和が2N-2であることが、MCRPAが安定であることの必要条件となる。

MCRPAの具体的計算ステップは以下ようになる。

(MCRPA-1) 基底関数を選択する

(MCRPA-2) 全ての原子基底積分(AO-based integrals)を計算する

(MCRPA-3) CSFを選択し、MCSCF計算を実行する

(MCRPA-4) 原子基底 - 分子基底積分変換(AO-MO integral transformation)を実行する

(MCRPA-5) MCRPA方程式を解いて極と留数を求める

(MCRPA-6) 極における応答関数を計算し、各応答物性を計算する。

計算負担が最も大きいのは(MCRPA-3)のステップとなり、ここではMCSCFの繰り返しステップ毎に部分的積分変換を必要とする。このステップでは、MCSCF解の安定性のチェックのためにHessian行列の負の固有値数を調べ、得られた解が安定かどうかのチェックも必要となる。

MCRPAでは、RPAが貧弱な結果しか与えなかった異スピン間の遷移に関して大きな改善が期待できる。例として、RPAでは解が不安定になるために求められなかったBeの基底状態から最低三重項状態への励起に対して、2.73eVの励起エネルギーを算出している[40] (実験値は2.82eV [41])。後述する高次励起分極伝播演算子法と比較したMCRPAの利点として、参照状態がMCSCF関数のため任意のスピン・空間対称性を適切に記述できる点がある。RPAの場合は、参照状態がHF配置のために閉殻系しか扱えない。参照状態として、Unitary変換に対して

不変な CAS (Complete Active Space) を取るのが理想的であるが、計算負担の大幅な増大を招き実用的でない。参照状態の適切な選択基準は、MCRPA の実用性に関する課題である。

6-2-6 二次分極伝播演算子法 (Second Order Polarization Propagator Approximation: SOPPA) [42, 43]

分極伝播演算子の厳密な運動方程式は (6.2.11) である。励起エネルギーの N 次の計算には $(h | E\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} | \bar{h} \rangle$ が摂動の N 次まで求まっていることが必要であり、さらに遷移モーメントの計算には $(P | h)$ と $(h | Q)$ を N 次まで求める必要がある。H が無限展開の形をしているので、これらの行列要素を任意の次元まで計算するのは大変な労力になる。そこで、一電子励起 (粒子-空孔演算子) が主要な寄与をする場合のみについて考える。RPA レベルでよい記述が得られ、さらに一電子励起演算子をさらに高次摂動展開することによっても速やかな収束が期待できる。一般的には二電子以上の励起を表現する演算子とその高次摂動展開も考慮する必要があるが、ポリエンの 2^1A_g 励起状態のような二電子励起が主要となるような例外的なケース [44, 45] を除いては重要ではないと考えられる。(6.2.11) に h の無限展開を代入して次数ごとに整理すると

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle^{MCRPA} = \left((P | \hat{h}_2), (P | \hat{h}_4), \dots \right) \begin{pmatrix} M_{22}(E) & M_{24}(E) & \dots \\ M_{42}(E) & M_{44}(E) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (\hat{h}_2 | Q) \\ (\hat{h}_4 | Q) \\ \dots \end{pmatrix} \quad (6.2.31)$$

$$M_{ij}(E) = (h_i | E\hat{I} - \hat{F} - \hat{V} | h_j) \quad i, j = 2, 4, \dots \quad (6.2.32)$$

となる。行列要素 M には演算子 $E\hat{I} - \hat{F} - \hat{V}$ を通じて明示的に摂動展開次数が現れ、参照状態を通じて暗示的に摂動展開次数が考慮される。参照状態の摂動展開は

$$|0\rangle = C(|SCF\rangle + |0^{(1)}\rangle + |0^{(2)}\rangle + \dots) \quad (6.2.33)$$

一次の項は二電子励起配置からなっており

$$|0^{(1)}\rangle = \frac{1}{4} \sum_{m,n,\alpha,\beta} \kappa_{\alpha\beta}^{mn}(1) a_m^\dagger a_n^\dagger a_\alpha a_\beta |SCF\rangle \quad (6.2.34)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^{mn}(1) = \frac{(n\alpha || m\beta)}{(\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta - \varepsilon_n - \varepsilon_m)}$$

ここで m, n, \dots はスピン添字であり、 $\kappa_{\alpha\beta}^{mn}(1)$ は一次の Rayleigh-Schroedinger 摂動展開の係数である、二次の項 $|0^{(2)}\rangle$ は

$$|0^{(2)}\rangle = |SE^{(2)}\rangle + |DE^{(2)}\rangle + |TE^{(2)}\rangle + |QE^{(2)}\rangle + \dots \quad (6.2.35)$$

のように一電子、二電子、三電子、四電子励起配置の和から構成されている。以下、(6.1.29)の各行列要素の次数を解析する。まず超演算子の binary product について考える。厳密形は、

$$(P | \tilde{h}_i) = C^2 \langle SCF + 0^{(1)} + 0^{(2)} + \dots | [P^\dagger, \tilde{h}_i] | \dots + 0^{(2)} + 0^{(1)} + SCF \rangle \quad (6.2.36)$$

\hat{P} は一電子演算子なので $[P, h_i]$ の rank は h_i と同じになる。次数の低い順から

$$\text{零次の項} \quad (P | \tilde{h}_2)_0 = C^2 \langle SCF | [P^\dagger, \tilde{h}_2] | SCF \rangle \quad (6.2.37)$$

一次の項

$$(P | \tilde{h}_i)_1 = C^2 (\langle SCF | [P^\dagger, \tilde{h}_i] | 0^{(1)} \rangle + \langle 0^{(1)} | [P^\dagger, \tilde{h}_i] | SCF \rangle), i = 4, 6 \quad (6.2.37)$$

となる。さらに高次の manifold については、ゼロでない最低次数項は2次以上になる。

次に行列 M については

$$M_{ij}(E) = O(1), i = j \quad (6.2.39)$$

つまり零次の項のみ non-zero となる。以下、零次、一次、二次の分極伝播演算子を具体的に求めてみる。

零次の分極伝播演算子は、上記の考察より

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{(0)} = (P | \tilde{h}_2)_0 M_{22}^{(0)}(E)^{-1} (h_2 | Q)_0 \quad (6.2.40)$$

ここで M_{22} については零次の項のみ考慮するので

$$M_{22}^{(0)}(E) = \langle SCF | [h_2^\dagger, [E - F, \tilde{h}_2]] | SCF \rangle \quad (6.2.41)$$

つまり零次の場合、励起エネルギーは Hartree-Fock SCF エネルギーの差 (Koopmans の定理) になる。

次に一次の分極伝播演算子について考察する。

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{(1)} = (P | \tilde{h}_2)_0 M_{22}^{(1)}(E)^{-1} (h_2 | Q)_0 \quad (6.2.42)$$

励起エネルギーのみ考慮するので行列 M のみ一次までとればよい。この式は RPA 方程式 (6.1.10) と同じになる。前述したように RPA の B 行列を無視すれば SECI となる。つまり SECI は、分極伝播演算子のうち一電子励起演算子のみを考慮した摂動展開において、零次 (Hartree-Fock) と一次 (RPA) の中間となっている。

次に、二次の展開まで考える。 $(P | h_6) = O(1)$, $M_{26}(E) = O(1)$ であるから、二次まで求めるには h_6 まで考慮する必要がある。ところが、 h_2 と h_6 をお互いに線形独立にとると、 h_6 の寄与は二次で消えてしまう。つまり、実際の計算では h_2 と h_4 のみ必要になる。(6.1.29) 式中の逆行列を partitioning technique を用いて書き直すと

$$\begin{pmatrix} M_{22} & M_{24} \\ M_{22} & M_{22} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} P^{-1} & -P^{-1}M_{24}M_{44}^{-1} \\ -M_{44}^{-1}M_{42}P^{-1} & M_{44}^{-1}M_{42}P^{-1}M_{24}M_{44}^{-1} \end{pmatrix} \quad (6.2.43)$$

ここで P は次式で定義される。

$$P(E) = M_{22} - M_{24}M_{44}^{-1}M_{42} \quad (6.2.44)$$

(6.2.43) を (6.2.31) へ代入すると、二次の分極伝播演算子 (SOPPA) は以下の形に書ける。

$$\langle\langle P; Q \rangle\rangle_E^{(2)} = T(P, E)P^{-1}(E)\tilde{T}(Q, E) + (P | h_4)M_{44}^{-1}(h_4 | Q) = W_2(E) + W_4(E) \quad (6.2.44)$$

ここで T は二次の遷移行列である。

$$T(P, E) = (P | \tilde{h}_2) - (P | \tilde{h}_4)M_{44}^{-1}M_{42} \quad (6.2.44)$$

(6.2.44) の励起エネルギーと遷移モーメントは W_2 からのみ決定され (P の極が励起エネルギー、T が遷移モーメント)、 W_4 は response properties を計算するときに現れるだけである。励起エネルギーを求めるため、(6.2.44) の P の具体形を求めてみる。

1. M_{22} の行列要素

$$M_{22} = \begin{pmatrix} ES - A & -B \\ -B & -ES - A \end{pmatrix} \quad (6.2.46)$$

$$A = (q^\dagger | \hat{F} + \hat{V} | \hat{q}^\dagger)$$

$$\text{ここで } B = (q^\dagger | \hat{V} | \hat{q}^\dagger) \quad (6.2.47)$$

$$S = (q^\dagger | \hat{q}^\dagger)$$

行列 A, B の定義は RPA のそれと同じである。ただし参照状態が $|SCF\rangle$ から (6.2.33) へ置き換わっているため、行列要素として以下の高次項が加わる。

$$\begin{aligned} A(2) &= \langle 0^{(1)} | [q, [V, \tilde{q}^\dagger]] | SCF \rangle + \langle SCF | [q, [V, \tilde{q}^\dagger]] | 0^{(1)} \rangle + \langle 0^{(1)} | [q, [V, \tilde{q}^\dagger]] | 0^{(1)} \rangle \\ B(2) &= \langle 0^{(1)} | [q, [V, \tilde{q}^\dagger]] | SCF \rangle + \langle SCF | [q, [V, \tilde{q}^\dagger]] | 0^{(1)} \rangle + \langle 0^{(1)} | [q, [V, \tilde{q}^\dagger]] | 0^{(1)} \rangle \\ S(2) &= \langle 0^{(1)} | [q, \tilde{q}^\dagger] | 0^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (6.2.48)$$

2. $M_{24}M_{44}^{-1}M_{42}$ からの寄与

$$M_{24}M_{44}^{-1}M_{42} = \tilde{C}(1)(EI - D(0))^{-1}C(1) \quad (6.2.49)$$

$$\begin{aligned} \text{ここで } D(0) &= (q^\dagger q^\dagger | F | \tilde{q}^\dagger \tilde{q}^\dagger) \\ C(1) &= (q^\dagger q^\dagger | V | \tilde{q}^\dagger) \end{aligned} \quad (6.2.50)$$

ただし、ここでの参照状態は $|SCF\rangle$ である。

結局、SOPPA での \hat{P} の具体的な形は以下のようになる。

$$P(E) = \begin{pmatrix} ES(0,2) - A(0,1,2) - \tilde{C}(1)(EI - D(0))^{-1}C(1) & -B(1,2) \\ -B(1,2) & -ES(0,2) - A(0,1,2) - \tilde{C}(1)(-EI - D(0))^{-1}C(1) \end{pmatrix} \quad (6.2.51)$$

この極を求めることで SOPPA での励起エネルギーが求まることになる。ただし、RPA と異なり、SOPPA では 2 粒子-2 空孔励起配置から生ずるエネルギー依存の項のために繰り返し計算が必要になる。具体的な計算アルゴリズムは次のようになる。

- (SOPPA-1) 基底関数を選択する
- (SOPPA-2) 全ての A0 integrals を計算する
- (SOPPA-3) 参照状態を求める (HF+MP2 計算)

- (SOPPA-4) 積分変換(AO→MO)を行う
- (SOPPA-5) その他必要な AO integrals を計算する
- (SOPPA-6) SOPPA の行列要素の計算
- (SOPPA-7) SOPPA 方程式を繰り返し計算で解いて極と留数を求める
- (8) 極における応答関数を計算し、各応答物性を算出する。

(1)–(8)のステップのうち、6番目の行列要素計算が最も時間を要し、全体の60–70%をしめる。これは、Bの二次の部分B(2)の計算で二つの空軌道に関する和が走るからである。同じ項がA(2)にも現れるが、 δ_{mn} のためにずっと少ない計算負担ですむ。SOPPAの計算規模は主として2つの要素で決まる。一つは基底関数の大きさ、もう一つは粒子-空孔励起空間の大きさである。後者については、励起への関与が小さい内殻軌道とエネルギーが高い位置にある空軌道を外すことによって大幅に時間を短縮できる。どの軌道を外すかについての明確な基準はないが、第二周期元素(C-Ne)については1s, 第三周期元素(S-Ar)については1s, 2s, 2pの内殻軌道は凍結してもあまり影響はない。SOPPAの特徴として

(1) 完全基底系を用いる条件下で、二つの定義の遷移モーメント(dipole velocity, dipole length)は一致する。実用上、有限基底を用いた遷移モーメント計算において、SOPPAはRPAより優れた結果を与える。

(2) RPAやMCRPAと同様、sum ruleはやはり二次のオーダーで満たされる

(3) RPAと異なり、占有-占有軌道空間内、空-空軌道空間内のUnitary変換に対する不変性は成立しない。これはMP2波動関数を参照状態に用いているためで、MP2ではUnitary変換によって全電子エネルギーが不変にはならない。SOPPAの計算精度は、RPAに比べて劇的に改善される。RPAでは解が不安定になり計算不能な系について、SOPPAはしばしばその不安定性を取り除く。Singlet-triplet励起エネルギーは特に大きく改善される。singlet-singlet励起エネルギーについては、励起の性格によって改善の程度は異なる。ベンゼンを例にとると、covalentな励起状態である ${}^1B_{2u}$ の場合、SOPPAによる改善は大きい(1eV以上)一方、ionicな励起状態 ${}^1B_{1u}$ では0.1eV程度の改善しかない[46]。次にSOPPAとMCRPAを比較すると、SOPPAの利点として、計算の次数がいったん決定されると解が一意的に決まることが挙げられる。MCRPAの場合、前述したとおり参照配置のとり

方に任意性がある (CAS をとる場合の active space の任意性など)。SOPPA の欠点として、2 粒子-2 空孔演算子を考慮するために計算規模が大きくなる点、基底状態として閉殻系しか選べない点である。当然のことながら、摂動展開が発散するような系 (乖離極限) は計算できない。

最後に、電子相関を考慮する高精度電子状態計算手法として、分極伝播演算子法と伝統的な MCSCF/CI 法について両者の長所および短所を比較する。

MCSCF/CI 法の長所

1. 変分法に立脚しているため、ここの固有状態に対する近似解として、つねに上限値を与える。(ただし、励起エネルギーのようなエネルギー差に対する upper bound は与えない)
2. 個々の状態に対してスピン軌道は最適化される
3. 個々の状態を計算するための電子配置の選択に自由度がある

MCSCF/CI 法の短所

1. スピン軌道が各状態に対して最適化されるため、各状態は非直交になる
2. 非直交スピン軌道を用いているため、励起エネルギーおよび遷移モーメント期待値の行列要素が複雑になる
3. 電子配置の選択に任意性があるため、各状態に対する「等価」な近似値を求めることが難しい。これは、励起エネルギーのような状態間の差エネルギーとして定義される量を計算する際には大きな問題になる。

分極伝播演算子法の長所

1. 波動関数を求めることなく、物性値を直接求められる
2. 波長依存性のある物性値について、解析的表現が与えられている。MCSCF/CI の場合、finite perturbation による数値解しか求まらない。

分極伝播演算子法の短所

1. 個々の状態の全電子エネルギーに対してエネルギー上限を与えない
2. 個々の電子状態に対する波動関数は求まらない
3. N-representative でない。解が求まった状態に対して、Pauli の排他原理を満たす波動関数が一意的に決まる保障がない。

6-3 CS-INDO-CIPSI 法について

6-3-1 序論

電子スペクトル計算において、計算コストの削減と計算精度の向上は、量子化学計算の本質上矛盾した要請ともいえる。しかしながら、化合物の色彩と分子構造の相関は理論化学の中心的興味の一つであり、量子化学の早い段階から両者のバランスを考慮した様々な手法が開発されてきた。色素分子の多くは π 共役系であり、色調を決定している valence π - π^* 励起では第一近似として HOMO-LUMO 間の一電子遷移で記述できる系が大半である。従来、CNDO/S, INDO/S, CIS などのコンパクトな手法が用いられてきたが、CNDO/S, INDO/S は π 共役系が大きくなるにつれて励起エネルギーを過大評価する傾向があり、CIS では多くのケースで励起エネルギーを過大(1eV もしくはそれ以上)に見積もってしまい実用上使えない。CIS では励起状態の記述が貧弱なために励起状態のエネルギーが変分的に高めに見積もられた結果、差エネルギーとして定義される励起エネルギーが大きめに算出されることが原因である。励起状態を精度良く記述するために考慮しなければならない条件として(1) π 電子間の電子相関(2)励起による π 電子の組み換えに伴う σ 電子の再配置効果が挙げられる。小さい分子に対して励起エネルギーを高精度に再現する代表手法として、多参照配置を基にした摂動計算や coupled cluster 法がある。前者の例として、Roos らによる CASPT (Complete Active Space SCF Perturbation Theory) 法 [25-27] や平尾らによる MRMP (Multi-Reference Moeller Preshet) [28-31]、後者の例として中辻による SAC (Symmetry Adapted Cluster), SAC-CI [19-21] が代表的な手法である。CASPT と MRMP では、上記の2つの要素を次のように考慮している。まず、CASSCF によって π 軌道空間内での π 電子同士の電子相関を考慮し、次に CAS を参照配置とした摂動計算により、 π 電子分布の変化に伴う σ 電子の再配置効果を考慮している。CASPT と MRMP はいくつかの芳香環の励起エネルギー計算でテストされ、平均誤差はわずかに 0.1-0.3eV と優れた手法であるが、計算負担が大きいため現状では数原子からなる多原子分子への適用例が大半であり、実用上重要なサイズの分子への適用は困難である。CASPT や MRMP に迫る計算精度を保持しつつ、非平面分子にも適用可能で、計算コスト

を抑える手法の開発が試みられている。半経験的 Hartree-Fock-SCF-MO 法である CS-INDO 法と、電子相関を取り扱う CIPSI 法を組み合わせた CS-INDO-CIPSI 法も、励起状態の電子状態計算法として有力な一手法である。

6-3-2 CS(Conformation Spectra)-INDO 法 [47-49]

分子内の π 共役部位をつなぐ単結合の回転障壁の予測は、分子物性に強く反映することから、分子設計において非常に重要である。回転障壁の再現性の問題は、半経験的分子軌道法においては、モデルハミルトニアンのパラメタリゼーションの限界と、HF-SCF 近似そのものの限界の両方があると考えられる。半経験的分子軌道法において、NDO(Neglect of Differential overlap) [50]に基づく CNDO, INDO, MINDO の各手法を用いると、 π -共平面がお互い垂直になった配座を異常に安定に算出してしまう結果、回転障壁が再現できない[51-56]。これは、NDO 近似で用いられている共鳴積分 $\beta_{\mu\nu}$ の単純な表式では、捻りに伴う σ - π 相互作用を適切に記述できないためである。NDO 近似の表式は、(6.3.1) のように表現される。

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} \quad (6.3.1)$$

ここで、平均化された共鳴積分 β_{AB}^0 を導入することで、AO の回転と混成に対して共鳴積分が不変になるように考慮されている。しかし単一の β_{AB}^0 を使うことで、非平面分子のみならず平面分子に対してすら欠点がある。すなわち、 $p\pi$ - $p\pi$ 相互作用が $p\sigma$ - $p\sigma$ 相互作用に比べて過大評価されるため、 σ -軌道、 π -軌道の MO レベルおよび σ - π^* 、 π - π^* 励起エネルギーが正しい順序に再現できない。これを改良するため、 $p\pi$ - $p\pi$ と $p\sigma$ - $p\sigma$ 間の共鳴積分を別々に考慮し、それぞれに違った screening effect parameter k を導入したのが CNDO/S, INDO/S である。

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 (k^\sigma S_{\mu\nu}^\sigma + k^\pi S_{\mu\nu}^\pi) \quad (6.3.2)$$

σ と π -AO を別々に扱うため、共鳴積分の回転不変性は保障されている(原子軌道の混成に伴う不変性は保障されなくなる)。これによって、平面分子の MO レベルや遷移エネルギー順序が適切に再現できるようになる[57-61]が、依然として非平面分子の遷移エネルギーは短波長側に算出される。非平面分子の場合、

分子がねじれるに従い、平面形では存在しなかった $\sigma-\pi$ 軌道相互作用 (hyperconjugative interaction) が生じる。上記までの NDO スキームでは、この $\sigma-\pi$ 軌道相互作用をあらわに取り扱っていないため、この相互作用が過大評価され、結果として非平面形が異常に安定化される結果となる。Dinur と Honig [62] は、共鳴積分 $\beta_{\mu\nu}$ と電子-各引力積分 $H_{\mu\nu}$ を別々にパラメーター化することにより、回転障壁の再現性にある程度成功した。しかし、ブタジエン分子に対して、回転障壁および cis-trans 異性化エネルギーが依然として過小評価されている。そこで CS-INDO では、 $\sigma-\pi$ 相互作用を前述の CNDO/S, INDO/S の共鳴積分の表式にあらわに取り込むことによって扱った。

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)k_{i(\alpha)}k_{j(\beta)}S'_{\alpha\beta} \quad i, j = \sigma, \pi \quad (6.3.3)$$

ここで重なり積分 $S'_{\alpha\beta}$ は Slater の primitive STO ではなく、hybrdyzied A0 を用いる。 $\sigma-\sigma$, $\sigma-\pi$, $\pi-\pi$ の各相互作用は、別々のパラメーター k によって独立に表現される。 $S'_{\alpha\beta}$ はさらに primitive STO の重なり積分 $S_{\mu\nu}$ と展開係数 $t_{\mu\alpha}$ によって下記のように表現されている。

$$S'_{\alpha\beta} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} S_{\mu\nu} \quad (6.3.4)$$

このことにより、 $\sigma-\sigma$, $\sigma-\pi$, $\pi-\pi$ のお互いの相互作用を、独立性を高くして用いることができ (hybrizdiezed A0 ならば、分子が平面からずれても、同じ原子上のお互いの A0 同士の直交性は保持され、分子間の $\sigma-\pi$ 相互作用のみが明確に考慮される)、各々の相互作用に別々のパラメーターを導入しても、物理的意味が重複した結果あいまいになることが少ないという利点がある。

$$\text{INDO} \begin{cases} \text{diagonal} & F_{rr} = H_{rr} + \sum_{s \neq r} P_{ss} \left[(rr|ss) - \frac{1}{2}(rs|rs) \right] + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB} & (r,s \text{ on the same atom}) \\ \text{Off-diagonal} & \begin{cases} F_{rs} = P_{rs} \left[\frac{3}{2}(rs|rs) - \frac{1}{2}(rr|ss) \right] & (r,s \text{ on the same atom}) \\ F_{rs} = \frac{1}{2} S_{rs} (\beta_A + \beta_B) - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{AB} & (r,s \text{ on the different atoms}) \end{cases} \end{cases}$$

INDO/S

$$F_{rs} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) (k_{\sigma\sigma} S_{p\sigma p\sigma} + k_{\pi\pi} S_{p\pi p\pi})$$

CS-INDO

$$F_{rs} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) (k_{\sigma,\sigma} S'_{p\sigma p\sigma} + k_{\sigma,\pi} S'_{p\sigma p\pi} + k_{\pi,\pi} S'_{p\pi p\pi})$$

$$S'_{\alpha\beta} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} S_{\mu\nu} \quad S' : \text{expressed with hybrid AO's}$$

S : expressed with primitive AO's

図 6. 3. 1 INDO, INDO/S, CS-INDO の Fock 行列要素

	rotational invariance	hybridization invariance
CNDO/INDO	○	○
CSDO/S, INDO/S	○	×
CS-INDO	○	○

図 6. 3. 2 INDO, INDO/S, CS-INDO の回転および軌道混成に対する不変性

さらに近似を上げた NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [3] を用いると (MNDO, AM1, PM3 等)、上記の CS-INDO のような σ - π 相互作用を考慮していないために、逆に回転障壁を 50% も過小評価したり、トランス体に比べてシス体を異常に安定化する例が知られている [63, 64]。

6-3-3 CIPSI [65]

CIPSI (Configuration Interaction by Perturbative Selected Iterations) は、多配置参照型二次摂動計算法である。CIPSI の基本的なアルゴリズムは、まず参照配置となる CI 空間 (S-空間) を CI 法によって変分的に決定し、S-空間から 1

電子および 2 電子励起配置の空間内で摂動計算を行い、摂動の一次までの寄与の大きい配置を選び出す。この配置を S-空間に加えて再度 CI 計算を行う。以上を繰り返して、摂動の寄与がある閾値以下になったところで収束が得られたと判断し計算を終了する。

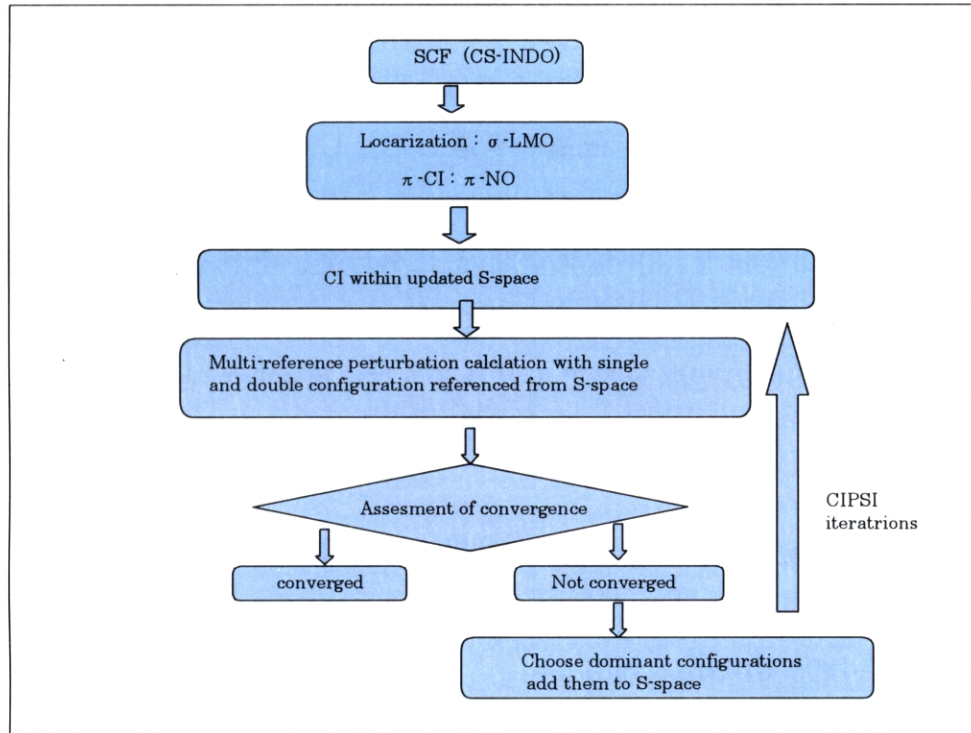


図 6.3.3 CS-INDO-CIPSI の計算スキーム

(1) S-空間 (例えば最初は Hartree-Fock 配置もしくは、spin-adapted な線形結合)内で、CI 計算を行う。

$$P_s = \sum_{K \in S} |\Phi_K\rangle \langle \Phi_K| \quad (6.3.5)$$

$$P_s H P_s |\Psi_m^0\rangle = \varepsilon_m^{(0)} |\Psi_m^0\rangle \quad (6.3.6)$$

$$\Psi_m^0 = \sum_K C_{mK} \Phi_K \quad (6.3.7)$$

(2) 得られた CI 空間内で、S-空間に対して二次摂動計算 (S-空間からみて二電子励起配置まで) を行い、S-空間との相互作用の大きい配置を選び出す。

$$\varepsilon_m^{(2)} = \sum_{I \in \{S\}} \frac{\langle \Psi_m^0 | H | \Psi_I \rangle^2}{E_m^0 - E_I^0} \quad (6.3.8)$$

(3) (2) で選ばれた配置を S-空間に加えて、新しい S-空間を構成する。

{S(n)} → {S(n+1)}

(4) (1) へ戻って再び CI 計算を行う。

オリジナルの CIPSI アルゴリズムでは、S-空間の逐次的改善を行うときに、S-空間から全ての二電子励起配置を考慮した。しかし、この方法では参照空間が広がるにつれて計算量の増大が大きい。この点を改良するために、(1) 参照空間 S (2) 中間空間 M (3) 拡張空間 s に分けて、それぞれを別々に扱う方法が提案されている [66]。

この改良 CIPSI の空間分割アルゴリズムは、Buenker と Peyerimhoff による MRD-CI [67] と共通する部分もあるが、MRD-CI では S-空間が逐次的に改良されることはない。

CIPSI は既に *ab-initio* 版として HONDO プログラムで実装されている。

6-3-4 CS-INDO-CIPSI [68]

CS-INDO 法で得られた SCF 波動関数を用いて、CIPSI によって CI および摂動計算を行う。本研究では、Millie らによって作成された半経験的 SCF-MO をベースにした CIPSI プログラム (CS-INDO-CIPSI) を用いた。SCF 波動関数として CS-INDO を用いる利点として、

(1) σ - σ , σ - π , π - π 相互作用の記述を INDO より改善することで、回転障壁を適切に再現できる。その結果、平面/非平面分子両方に対して適切な SCF 波動関数を得ることが期待される。

(2) Canonical MO は Del Re の maximum localization criterion [69] に従った σ -hybridized atomic orbital と分子平面に直交した Pz 軌道とで構成されているため、 σ -MO の局在化が明快に行える点がある。CIPSI 計算の負担を軽減するために、分子中の σ 軌道と π 軌道を区別し、前者には局在化軌道 (LMO) を用い、後者には自然軌道 (NO) を用いる。LMO を用いる利点として、分子中の離れた箇所にも局在している 2 つの σ -LMO を含む励起配置が、 σ 電子の再配置効果や電子相関にあまり影響しなくなることがある。このアイデアはすでに PCILO で

採用されており、基底状態を LMO 表示の HF 配置に対して二次の摂動計算でエネルギーを求める。一方、CS-INDO-CIPSI では、基底状態と励起状態をバランスよく扱うために、 π -NO のみから構成された多配置参照状態を用いて CIPSI 計算を行う。

CS-INDO-CIPSI において、 σ -, n -, π -MO を求める具体的な計算手続きは以下のとおりである

- (1) CS-INDO-CIPSI により canonical SCF MO を求める
- (2) σ -MO と n -MO を局在化させ、 π -軌道は Hückel type の非局在化軌道に変形する
- (3) (2) の SCF-MO を、お互い直交した model MO へ Unitary 変換する
 π - π^* , π - σ^* , σ - σ^* , σ - π^* による一電子励起 CI により、 π -, n -の Natural Orbital を得る。
- (4) σ -MO と n -MO を再度局在化させる。

SCF 波動関数として CS-INDO を用いた利点として、LMO を用いることで多くの二電子 MO 積分がゼロになることがあげられる。二電子 MO 積分の数を減らすために、 $(\sigma\sigma, \pi\pi)$, $(\sigma\pi, \sigma\pi)$, $(\sigma\sigma, \sigma\pi)$, $(\sigma\sigma, \sigma\sigma)$ の 4 タイプについて、 σ -軌道の配置によって次の 3 種類の topological な積分カットオフ基準を設ける。

1 : on the same bond : 1 つの σ -結合のみに全ての σ -MO が参加している。積分の数は最も限定される。

2 : one common atom : 末端部分だけ同じ原子を共有しているが、それぞれの σ -MO の方向が異なる。

3 : no topological cutoff : 全ての MO 積分を NDO 近似内で考慮する。

INDO 近似では $(\sigma\sigma, \sigma\pi)$ タイプの MO 積分は常にゼロになるため、考慮すべき MO 積分は、 $(\sigma\sigma, \pi\pi)$, $(\sigma\pi, \sigma\pi)$, $(\sigma\sigma, \sigma\sigma)$ だけになる。このうち、一つ以上の結合によって隔てられた σ -LMO を含む二電子 MO 積分は常にゼロになるため、 $(\pi\pi, \pi\pi)$ タイプの参照配置から一電子、二電子励起配置から生じる配置関数の多くは、参照配置と相互作用しなくなり、大幅に計算を軽減できる。

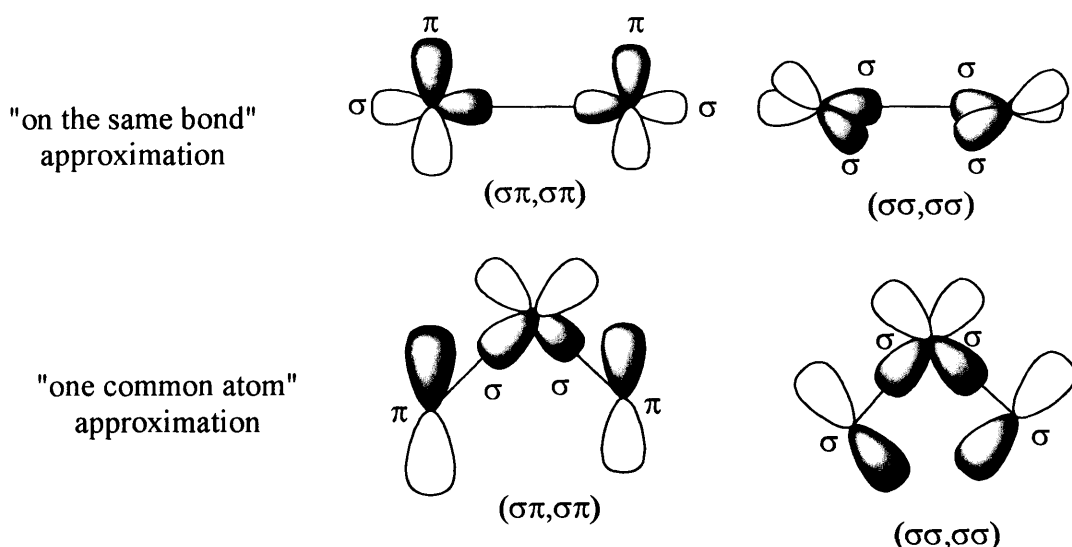


図 6.3.4 CS-INDO-CIPSI における積分カットオフ基準

ナフタレンの基底状態に対して、上記の近似による電子相関の取り込みの大きさに関する報告がある[68]。SCF 波動関数を参照関数にして π 空間への二電子励起のみを考慮した場合 (π -DCI)、全電子相関エネルギーの 16% しか取り込まれないのに対して、 π -CASSCF を参照配置にとった on the same bond のレベルで 85%、one common atom のレベルで 94% が考慮される。On the same bond で欠落するエネルギーはわずか数百 cm^{-1} 程度であり、十分な精度が示されている。ところで、基底状態と励起状態の差エネルギーで定義される励起エネルギーを精度良く求めるためには、基底状態だけでなく、励起状態に対しても topological な積分カットオフの影響が小さいことを示す必要がある。On the same bond 近似のレベルで、ナフタレンの $S_0 \rightarrow (S_1, S_2, \dots, S_6)$ への各励起エネルギーは、積分近似を行わない場合と 600cm^{-1} 以内で一致し、またジメチルアミノベンゾニトリル (DMABN) の S_0, S_1 (Local excitation: LE), S_2 (CT) 間の励起エネルギーに対しても、ジメチルアミノ基のねじれに対する励起エネルギーの変化をよく再現している。これらより、topological 積分カットオフの最も大胆な近似である on the same bond 近似のレベルでも、高い精度の励起エネルギー予測が可能であることが示唆される。

計算コストの削減については、on the same bond 近似の場合、ナフタレン分子で 100 倍の加速が得られ、one common atom 近似の場合 2 - 3 倍の加速が得られ

ている。

以上の結果から、CS-INDO-CIPSI は CS-INDO の特徴である平面系/非平面系両方におけるバランスよい記述、 π 空間内の電子相関 (π -CI) および σ 電子の再配置効果の両方を考慮し、topological 積分カットオフ技法 (on the same bond, one common atom) と併用することで計算負担を大きく減らしつつ、様々なタイプの valence π - π^* 励起エネルギー (low-lying localized states, charge transfer states など) の高精度予測を実現できることが期待される。Mille らは、CI-INDO-CIPSI の利点を生かして、phenylethynylbenzene 類 [70] や bis-phenoxy methane 類 [71] など、通常の *ab-initio*-CI では扱いが困難な比較的大きな π 共役系の励起状態計算を行い、励起エネルギーの高精度予測や発光特性の理論解釈に成功している [72]。

6-4 時間依存密度汎関数法 (TD-DFT 法) について

6-4-1 密度汎関数法の概要 [73-75]

Hohenberg-Kohn の定理

通常の量子化学的手法では波動関数を変分パラメーターとしてエネルギー汎関数を極値化し、得られた近似的波動関数の期待値として各種物理量を求める。

一方、密度汎関数法 (DFT 法) は、Hohenberg-Kohn (HK) の定理 [76] に基づき、状態を記述する基本変数として電子密度を用いて、エネルギー汎関数を変分することで電子状態を求める。HK 定理は以下の二つからなっている。

[HK の第一定理] 系の基底状態を記述する基本変数として電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を選ぶことができる。 $\rho(\mathbf{r})$ が決定すれば、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ が決定され、全電子数 N も決定する。従って、運動エネルギー $T[\rho]$ 、ポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{r})$ 、全エネルギーが決まる。つまり、系の全エネルギーを $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数に書くことができる。

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (6.4.1)$$

ここで $F_{HK}[\rho]$ は外部ポテンシャル以外の項 (運動エネルギーおよび全ての電子-電子相互作用 (クーロン、交換、相関相互作用)) を表す。

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (6.4.2)$$

[HK の第二定理]

基底状態の全エネルギー汎関数に対して、 v -表示可能な $\rho(\mathbf{r})$ に関する変分原理が成立する。

つまり、密度試行関数 $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ が $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ かつ $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ なら、

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (6.4.3)$$

が成立する。 v -表示可能な $\rho(\mathbf{r})$ とは、 $\rho(\mathbf{r})$ に対応する波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ が Hamiltonian の固有関数でありかつ電子の入れ替えに対して波動関数の符号が反転する反対称関数になっていることである。(ただし、この v -表示可能条件は、Percus-Levy の制限つき探索の結果、 N -表示可能条件 (反対称性のみの要請) へ緩和することができる)。変分極値化によって得られる Euler-Lagrange 方程式

が DFT における基礎方程式となる。

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (6.4.4)$$

ここで μ は化学ポテンシャルになる。 $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ の厳密な形が分かれば、基底状態の正確な電子密度が得られ、全ての物性の正確な期待値を求めることができる。Hartree-Fock 近似から出発して、非常に技巧的な波動関数の扱いによって電子相関の取り込みを行う従来の量子化学的アプローチに比べて、DFT の精神は非常に簡明で、 $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ の改良に応じて電子相関の取り込みを改善することができる。しかし、実際に $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ の正確な形は未知であり、その系統的改善も難しく、現在の DFT に関する研究の中心的課題の一つになっている。

Kohn-Sham 方程式

電子間相互作用を含む真の運動エネルギーは、その運動エネルギー演算子に対する厳密な固有関数を持たないため、規格直交基底の無限展開でしか表現できない。以下の無限展開の表式で、占有数 n_i は、Pauli の排他原理から $0 \leq n_i \leq 1$ が要請される。

$$T = \sum_i n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (6.4.5)$$

Kohn と Sham は、この無限展開を回避するため、有限の N 電子系の厳密な運動エネルギー固有関数となるように、電子間相互作用のない仮想独立粒子系を導入した。ただし、この仮想系は真の相互作用系と同じ電子分布を有するという条件をつけている。

$$T_S[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (6.4.6)$$

この際に生ずる真の運動エネルギー期待値と仮想独立粒子系の運動エネルギーの差 $T[\rho] - T_S[\rho]$ は、仮想独立系のエネルギー項の他の項（交換相関エネルギー項）へ押し込む。

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_S[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_S[\rho]) - J[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &\equiv \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (6.4.7)$$

すると、この仮想独立粒子系の Euler-Lagrange 方程式は

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v[\rho] + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \equiv v_{\text{eff}}[\rho] + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \quad (6.4.8)$$

となる。この仮想独立粒子系 Euler-Lagrange 方程式を解いて得られる電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ （これが相互作用系の真の電子密度に等しい）は、もはや N 個の分子軌道による無限展開を必要とせず N -有限展開で厳密に表現できる。この電子密度は仮想独立粒子系において v -表示可能でなければならないが、HK 定理の場合の Levy の制限つき探索と等価な手続きを経て、 N -表示可能へ条件を緩めることができる。結局、(6.4.8) を解く上での実質的な束縛は存在しない。

Kohn-Sham のアイデアの本質は、仮想独立粒子系を導入することでその際生じる運動エネルギー補正を有効電子間相互作用へ押し込み、分子軌道の無限展開を回避して、有限の N 次元展開で真の電子密度を記述したことである。このアイデアを活用して、Euler-Lagrange 方程式を、 N 個の分子軌道の規格直交条件下、極値化する。KS 分子軌道の規格直交条件は、Hartree-Fock 近似の場合と異なり、仮想独立参照系が有限のエネルギーを有するために必要であり、KS の定式化の本質的な要請である。HF 近似の場合には、同スピンを有する分子軌道同士が非直交であっても不都合はない[77]。

エネルギー汎関数 $E[\rho]$ および電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、 N 電子基底を用いて以下のように表現される。

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_i^N \sum_s \int \psi_i^* (-\frac{1}{2}\nabla^2) \psi_i d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

(6.4.9)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (6.4.10)$$

分子軌道の規格直交条件は、

$$\int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (6.4.11)$$

である。Euler-Lagrange 方程式は、

$$\Omega[\{\psi_i\}] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (6.4.12)$$

となり、これを極値化する $\delta\Omega[\{\psi_i\}] = 0$ と、以下の式が得られる。

$$\hat{h}_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (6.4.13)$$

ユニタリー変換によって対角形に変形した以下の式が Kohn-Sham(KS) 方程式と呼ばれる有効一電子方程式である。

$$\hat{h}_{eff}\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (6.4.14)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (6.4.15)$$

上記のように、 $v_{eff}(\mathbf{r})$ には、外場との相互作用、クーロン相互作用、交換相関エネルギーおよび運動エネルギー補正項（この項は相関エネルギー（数 eV 程度）と同等の大きさ）からなっていることに注意する。この方程式から得られた分子軌道を用いて、全エネルギーは以下のように求められる。

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6.4.16)$$

KS 方程式に持ち込む最大のメリットは、有効局所ポテンシャルの逐次的改善によって厳密解に限りなく近づく（ただし、HF 近似に電子相関を考慮する場合と異なり、非変分的に）ことが可能である見通しの良さである。HF 近似をベースとした種々の複雑な電子相関理論では、アルゴリズムの複雑さに起因する見通しの悪さと計算負担の増加が障害となるのとは対照的である。

6-4-2 時間依存密度汎関数法(TD-DFT) [78, 79]

TD-DFT の定式化

DFT の時間依存系への拡張によって、動的な外場による様々な応答関数（波長依存型の動的分極率、励起エネルギーなど）が算出できるようになるため、時間依存場中への拡張が試みられている[80]。定常状態のDFTでの交換相関関数 $E_{xc}[\rho]$ は電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表現されるが、TDDFT の $E_{xc}[\rho]$ は時間によって変化する $\rho(\mathbf{r}, t)$ の汎関数になる。

$E_{xc}[\rho]$ の時間変化が非常にゆっくりであると仮定する断熱近似を導入して、

TDDFT の定式化が行われている [79]。さらに、定常状態の Hohenberg-Kohn の定理を時間依存系に拡張し、時間依存型 Kohn-Sham 方程式 (TDKS) を導く実用上有用な定式化が行われている [81]。ここではその概略をまとめる。

時間に依存して変化する外場

$$v_e(\mathbf{r}, t) = v_{stat}(\mathbf{r}) + v_t(\mathbf{r})f(t) \quad (6.4.17)$$

の下での相互作用系を、同じ電子密度を有する相互作用のない仮想系に投影する。時間非依存型 KS 方程式の導入と同様に、仮想系を表現する時間依存型交換相関ポテンシャル $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ を v -representability の要請下で導入し、TDKS 方程式を得ることができる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}, t) \right) \varphi_i(\mathbf{r}, t) \quad (6.4.18)$$

$v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ は次のように決められる。

$$v_{KS}(\mathbf{r}, t) = v_e(\mathbf{r}, t) + \int d^3 r' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \quad (6.4.19)$$

ここで、時間変化に対する電子密度変化が非常に小さい (低周波数極限) 仮定としての断熱近似を導入すると、交換相関汎関数 $A_{XC}[\rho]$ は、時間 t における交換相関ポテンシャル $E_{XC}[\rho]$ の時間積分として表現できる。

$$A_{XC}[\rho] = \int dt E_{XC}[\rho] \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r}, t)} \quad (6.4.20)$$

ここまでで、相互作用のある時間依存系が、同じ電子密度を持つ相互作用の無い仮想時間依存系へ書き換えられている (TDKS 方程式)。次に、断熱近似下での電子密度の時間応答一次変分量 $\rho^{(1)}$ を、相互作用系から非相互作用系へ移し変えることを行う。すなわち、相互作用系における線形応答核 (プロパゲーター) $\chi(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の時間および空間積分を、仮想非相互作用系の線形応答核 $\chi_{KS}(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ の積分の形で置き換える。

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' dt' \chi_{KS}(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[v_t(\mathbf{r}')f(t') + \int d^3 r'' \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}'', t')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + \int d^3 r'' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}'')} \rho^{(1)}(\mathbf{r}'', t') \right] \quad (6.4.21)$$

ここで $v_{KS}^{(1)}$ は、 v_t における一次の変分量である。上式の Fourier 成分を取ると、

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi_{KS}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \left[v_t(\mathbf{r}') f(\omega) + \int d^3 r'' \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}'', \omega)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + \int d^3 r'' \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}'')} \rho^{(1)}(\mathbf{r}'', \omega) \right]$$

(6.4.22)

電子密度の一次変分のスピン成分 $\rho_\sigma^{(1)}(\mathbf{r}, \omega)$ を、基底状態の KS 分子軌道で LCAO 展開し、その係数 $P_{ia\sigma}(\omega)$, $P_{ai\sigma}(\omega)$ を決定することで、積分方程式を行列方程式の形で求解することを行う。

$$\rho_\sigma^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{ia\sigma} \left[P_{ia\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma}(r) + P_{ai\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}(r) \phi_{i\sigma}^*(r) \right] \quad (6.4.23)$$

線形応答核 $\chi_{KS}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は以下のように書ける。

$$\chi_{KS, \sigma\sigma'}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{ia} \left(\frac{\phi_{i\sigma}^*(r) \phi_{a\sigma}(r) \phi_{i\sigma'}(r') \phi_{a\sigma'}^*(r')}{\omega - (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})} - \frac{\phi_{i\sigma}(r) \phi_{a\sigma}^*(r) \phi_{i\sigma'}^*(r') \phi_{a\sigma'}(r')}{\omega + (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})} \right) \quad (6.4.24)$$

v_t に関する積分を $(v_t)_{ia\sigma} = \int d^3 r \phi_{i\sigma}^*(r) v_t(r) \phi_{a\sigma}(r)$ と書くと、行列方程式は次のようになる。

$$\left[\delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma} + \omega) + K_{ia\sigma, jb\tau} \right] P_{jb\tau} + K_{ia\sigma, bj\tau} P_{bj\tau} = -(v_t)_{ia\sigma} \quad (6.4.25)$$

$$\left[\delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma} - \omega) + K_{ai\sigma, bj\tau} \right] P_{bj\tau} + K_{ai\sigma, jb\tau} P_{jb\tau} = -(v_t)_{ai\sigma} \quad (6.4.26)$$

ここで行列要素 $K_{lk\sigma, mn\tau}$ は次のようになる。

$$K_{lk\sigma, mn\tau} = \int d^3 r d^3 r' \phi_{k\sigma}^*(r) \phi_{l\sigma}(r) \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right) \phi_{n\sigma}^*(r') \phi_{m\sigma}(r') \quad (6.4.27)$$

各成分を $X_{ia\sigma} = P_{ia\sigma}(\omega)$, $X_{ia\sigma} = Y_{ai\sigma}(\omega)$, $v_{ia\sigma} = (v_t)_{ia\sigma}$ と書きなおすと、行列方程式は以下の形になる。

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M}^* & \mathbf{L}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -\mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = -f(\omega) \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{V}^* \end{pmatrix} \quad (6.4.28)$$

$$L_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma, jb\tau}$$

$$M_{ia\sigma, jb\tau} = K_{ia\sigma, jb\tau} \quad (6.4.29)$$

上式は周波数依存分極率を求める一般式である。上記式で右辺をゼロとおくことによって求められる固有値 ω は、時間的に変化しない静的分極率に相当し、これが励起エネルギーとなる。励起エネルギーや分極率は系のエネルギーの二次

の応答、つまり占有軌道の一次の応答と関係しており、占有軌道と空軌道の両方に敏感である。これに対して、全エネルギー、イオン化ポテンシャル、分子構造は、エネルギーの零次もしくは一次の応答であり、占有軌道だけに依存している[82]。この行列方程式の形は、形式上 RPA 固有値方程式と等価である[83, 84]。線形応答関数から励起エネルギーを計算するメリットとして、伝播演算子法同様、基底状態と励起状態を別々に解く必要がない点がある。閉殻系に限定し、分子軌道が実であることを考慮すると、上記の行列方程式は、次元が半分の spin-symmetry-adapted な式に置き換えられる。

$$(\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)(\mathbf{M}^p + \mathbf{L}^p)(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \quad (6.4.30)$$

(p: singlet or triplet spin multiplicity)

この式は非エルミート型なので、エルミート型の行列方程式に帰着できる。最終的に解く方程式は(6.4.31)である。

$$(\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)^{1/2}(\mathbf{M}^p + \mathbf{L}^p)(\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)^{1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' = \omega^2(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' \quad (6.4.31)$$

上記において以下の変換を施している。

$$(\mathbf{X} + \mathbf{Y})' = (\mathbf{M}^p - \mathbf{L}^p)^{-1/2}(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \quad (6.4.32)$$

TD-DFT による Valence 励起エネルギー計算：他の量子化学手法との比較

TD-DFT の励起エネルギー予測は、価電子励起に対しては電子相関を十分に取入れた各量子化学手法と比較しても信頼性の高い結果が得られ、励起エネルギーはおおむね 0.5eV 程度、振動子強度は 2 倍程度の誤差内で得られることが期待される。DFT で得られた空軌道は HF 近似で得られた空軌道と比較して励起状態の記述に適していることがこの背景にある。一方、TD-DFT の導出は断熱近似に立脚しているため、この過程が成立しない電子状態変化の記述に対しては限界がある。例えば、二電子以上の励起、平衡核間距離から大きく乖離した非垂直遷移、電子励起前後で大きく電荷分布が変化する場合、などである。当然、基底状態が Kohn-Sham 単一行列式で不安定な系（ピラジカルなど）に対しても適用できない[85]。

TDDFT の誤差原因は、以下の(1)～(3)に整理される[86]。

(1) TDDFT の定式化の前提である断熱近似の妥当性

(2) 交換相関ポテンシャルの精度

厳密な交換相関ポテンシャルが満たすべき条件

Newton の第三法則、調和ポテンシャル定理、virial 定理、断熱近似パラメーターとスケーリングの関係、メモリー効果など

(3) 基底関数の質

このうち交換相関ポテンシャルの精度に関して、Appel らは、基底状態の厳密な交換相関 Kohn-Sham ポテンシャルが知られている He 原子と Be 原子の励起エネルギーを例にして、TDDFT の励起エネルギー予測精度を詳しく解析している [87]。彼らの解析によると、多くの場合で Kohn-sham 励起エネルギーが実験値と良い一致が得られるのは、交換相関ポテンシャルの精度が高いためではなく、以下の SMA 近似 (Small Matrix Approximation) で修正されるべき誤差と、より高次の誤差が幸運にキャンセルしているためと考えられる。KS-RPA 方程式から得られる極 (励起エネルギー) を交換相関ポテンシャルについて摂動展開すると、ゼロ次近似として KS 励起エネルギーが得られ、対角項のみで近似すると SMA 近似 [88] が得られる。更に高次まで考慮することで SMA の適用限界が明らかになる。SMA が良い近似となるケースは、

(1) KS 励起エネルギーに対する SMA 修正が小さい場合。

$$\sum_{q=q'} \frac{\Delta\Omega_{q'}^{SMA}}{\Omega_{q'}^{SMA} - \Omega_{q'}^{SMA}} \ll 1, (\Omega = \omega^2, q : (occ) \rightarrow (vir) pair) \quad (6.4.33)$$

He の 1s からの励起エネルギーはこのケースに相当する。

(2) SMA 修正が大きい場合でも、考慮している励起状態が他の励起状態と十分離れている場合 (擬縮退でないとき)。

$$\sum_{q=q'} \frac{\langle q | f(\omega_q) | q' \rangle}{\omega_q - \omega_{q'}} \ll 1 \quad (6.4.34)$$

Be の 2s→2p 励起エネルギーがこのケースに相当する。KS では実験値と離れているが SMA 近似によって大きく改善される。

原子	電子遷移	遷移エネルギー			振動子強度	
		KS	SMA	Exact	KS	Exact
He	1s->2s	21.15	21.23	12.22	0.32	0.27
	1s->3s	23.06	23.10	23.09	8.47	7.34
	1s->4s	23.73	23.75	23.75	3.41	2.99
Be	2s->2p	3.61	4.95	5.28	2.54	1.38
	2s->3p	7.33	7.39	7.46	3.79	9.01
	2s->4p	8.29	8.31	8.33	2.06	2.3
	2s->5p	8.69	8.70	8.69	1.08	8.1
	2s->6p	8.90	8.90	8.90	6.3	7.5

図 6. 4. 1 He, Be 原子の幾つかの励起エネルギーと振動子強度 [89]

Be のそれ以外の励起に対しては、偶然 KS 励起エネルギーが実験値と良い一致を与えていると考えられる。なぜなら、振動子強度の一致は悪く (2s->5p は典型例)、励起エネルギーの偶然の一致は、SMA 近似の限界 (SMA 修正が大きく、状態間のエネルギー差が小さい) とその他の高次の誤差とのキャンセルの結果によるものと考えられる。このように、TDDFT の高パフォーマンスは偶然の産物による部分があり、交換相関ポテンシャルの系統的改善には、SMA 近似に加えてより高度な摂動項まで考慮する必要があることが示唆される。しかし彼らの解析は、SMA 修正の大きさと状態間エネルギーの大きさを計算することによって、交換相関ポテンシャルの精度を検証できるということを示しており、実際の多原子分子の計算に対しても貴重な判断基準を与えると思われる。

次に実用的な側面から、TDDFT 励起エネルギー計算に実際に用いられている交換相関ポテンシャルの性能および基底関数依存性について言及する。

Bauernschmit らは、Sadlej 基底関数を用いて、LDA(S-VWN), GGA(Becke-Perdew), hybrid functional (B3LYP) の各種交換相関ポテンシャルによる TDDFT 計算によって、窒素分子、ホルムアルデヒド、エチレン、ピリジン、ポルフィン (基底関数は SVP) の singlet/triplet 励起エネルギーを算出している [79]。実測値との乖離の RMS 統計的処理の結果、B3LYP が最も信頼性が高いと結論づけている。B3LYP を用いても, triplet 励起で解の不安定性が生じる場合 (N_2 : $^3\Delta_u$ 、ホルムアルデヒド: 3A_1) では、実験値を 1eV 近く過小評価する。Singlet Rydberg 励起では、TDDFT の結果は全てのタイプの交換相関ポテンシャルで系統

的に実験値を大きく過小評価する。しかしながら、singlet Valence 励起の場合にも、系統的でない実測値との乖離が見られる。例えば、エチレンの ${}^1B_{1g}(\pi \rightarrow 3p\sigma)$ 励起エネルギーは実験値を 0.64eV 過小評価するのに対して、ピリジンの ${}^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ 励起エネルギーは逆に実験値を 0.48eV 過大評価する。

電子遷移	CIS	RPA	S-VWN	Becke-Perdew	B3LYP	Expl.
${}^1B_{3u}(\pi \rightarrow 3s)$	7.15	7.14	6.66	6.62	6.61	7.15
${}^1B_{1g}(\pi \rightarrow 3p\sigma)$	7.76	7.75	7.22	7.17	7.19	7.83
${}^1B_{2g}(\pi \rightarrow 3p\sigma)$	7.92	7.92	7.21	7.11	7.17	8.0
${}^1B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.71	7.35	7.45	7.40	7.36	8.0
${}^1A_g(\pi \rightarrow 3p\pi)$	8.62	8.57	8.24	8.17	8.19	8.29

図 6.4.2 エチレンの励起エネルギー (Sadlej 基底関数) [79]

さらに、Bauernschmit らは電子間反発積分項を補助関数で展開することにより計算の大幅な効率化を達成し、この近似が計算精度にほとんど影響しないことをポルフィリン等の大きな分子（基底関数数 800 程度、補助関数数 3000 程度）で示している [90]。Wieberg らは、比較的小分子の励起エネルギーについて TDDFT と EOM-CC, RPA の比較を行っている。カルボニル化合物やエチレンについては、B3LYP ポテンシャルよりも B3P86 ポテンシャルが優れているとしている [91]。さらに彼らは、エチレン、ホルムアルデヒド、アセトン、イソブテンの TDDFT 励起エネルギーについての基底関数の影響を調べ、diffuse 関数の影響が大きいことを報告している [92]。

Startmann ら TD-DFT による励起エネルギー計算は [93]、ベンゼン、ポルフィン、 C_{70} 等比較的大きい系を計算対象としている。彼らの結論も、hybrid functional (B3LYP) が LSDA より優れているとしている。彼らは、ベンゼンの比較的低位の valence/Rydberg 励起エネルギーを 6-31+G*, Sadlej (5s3p2d on Carbon; 3s3p on Hydrogen), aug-cc-pVTZ 各基底関数を用いて計算している。第一励起状態 ${}^1B_{2u}(\pi - \pi^* \text{covalent 励起})$ に関しては、CIS や RPA は 1eV 程度過大評価するが、TDDFT では実験値と近い値が得られる。 ${}^1B_{2u}(\pi - \pi^* \text{covalent 励起})$ と第二励起状態 ${}^1B_{1u}(\pi - \pi^* \text{ionic 励起})$ の TDDFT 励起エネルギーの基底関数依存性は小さく、6-31+G(d)、Sadlej, aug-cc-pVTZ まで振っても、わずか 0.1eV しか

変化しない。

電子遷移	CIS	RPA	SOPPA	CASSCF	CASPT2	TDDF			
						LSDA	BPW91	B3LYP	Expl.
$1^1B_{1u}(V,\pi\rightarrow\pi^*)$	6.15	5.82	4.69	4.80	4.84	5.31	5.19	5.40	4.90
$2^1B_{1u}(V,\pi\rightarrow\pi^*)$	6.31	5.88	6.01	7.32	6.30	6.10	5.93	6.06	6.20
$1^1E_{1g}(R,\pi\rightarrow 3s)$	7.13	6.54	6.18	6.26	6.38	6.36	6.34	6.34	6.33
$1^1A_{2u}(R,\pi\rightarrow 3px,3py)$	7.45	6.94	6.70	6.66	6.86	6.99	6.87	6.84	6.93
$1^1E_{1u}(V,\pi\rightarrow\pi^*)$	7.94	7.50	6.75	8.52	7.03	6.94	6.84	6.96	6.94
$1^1E_{2u}(R,\pi\rightarrow 3p)$	7.75	7.11	6.76	6.74	6.91	6.98	6.85	6.88	6.95

図 6. 4. 3 ベンゼンの励起エネルギー[41]

Freebase-porphine の DZ と 6-31G**の両方の基底関数による結果も、TDDFT の基底関数依存性は小さく、CCSD と同じレベルの計算結果を与えている。C70 の B3LPY/3-21G 計算結果は、貧弱な基底関数にも関わらず、実験値と良い一致を示している (RPA や CIS では実験値を過大評価する)。

Reimers らは、TDDFT の予測精度が悪いとされている大規模 π 共役系について、ポリアセチレン (一次元系)、オリゴポルフィン (二次元系) を例として励起エネルギー計算を行い、誤差の原因として交換相関ポテンシャルの局在性が強すぎることに、遠方での漸近的振る舞いの悪さを指摘している[94]。

Handy らは、代表的五員環化合物であるフランとピロールの TDDFT 計算を行っている[95]。基底関数は、双極子モーメントや分極率のような長距離相関の強い分子物性計算に用いられる Sadlej series および TZ2P ((5s4p2d) on first row atom; (3s2p) on hydrogen) が用いられている。交換相関ポテンシャルは、GGA タイプとして HCTH, hybrid functional type として PBE0 および B97-1, GGA+漸近補正 (Asymptotic Correction : A. C.) として LDAc および HCTHc, hybrid functional+A. C. として PBE0c および B97-1c が使用されている。各交換相関ポテンシャルの予測精度は、両分子の valence 励起状態に強く依存するため、系統的な結論は出しにくい。まず、furan の二つの valence 励起状態のうち、 S_1 状態 ($1B_2$) については、各 functional の差は 0.1eV 以内に収まっている。 S_2 状態 ($2A_1$) では、GGA および GGA+A. C. が最も実験値に近く、hybrid functional では大きく過大評価する。次にピロールの valence 励起エネルギーについては、

S₁ 状態 (1B₂) では hybrid functional が最も実験値に近く、GGA は大きく過小評価する。S₂ 状態 (2B₂) では、どの functional を用いても 0.5eV 程度過大評価する。S₂ 状態 (1A₁) については、(実験値が無いいため CASPT2 を基準にとると) GGA が最も近く、他の functional は 0.3eV 以上過大評価する。

電子遷移	GGA	Hybrid		GGA+A.C		Hybrid+A.C.		CC	CASPT2	Expl.
	HCTH	PBE0	B97-1	LDAc	HCTHc	PBE0	B97-1c			
1 ¹ A ₂ (3s)	5.12	5.70	5.62	5.91	5.97	6.02	5.97	6.04	5.92	5.94/5.91
1 ¹ B ₂ (V)	6.03	6.10	6.04	6.08	6.08	6.18	6.12	6.32	6.04	6.06/6.04
1 ¹ B ₁ (3py)	5.53	6.15	6.06	6.54	6.59	6.61	6.58	6.58	6.46	6.48/6.47
2 ¹ A ₂ (3pz)	5.62	6.28	6.18	6.64	6.66	6.72	6.69	6.73	6.59	6.61
2 ¹ A ₁ (V)	6.39	6.83	6.75	6.40	6.42	6.86	6.76	6.57	6.1	5.8

図 6. 4. 4 フランの励起エネルギー (Sadlej および TZ2P 基底関数) [96]

電子遷移	GGA	Hybrid		GGA+A.C		Hybrid+A.C.		CC	CASPT2	Expl.
	HCTH	PBE0	B97-1	LDAc	HCTHc	PBE0	B97-1c			
1 ¹ A ₂ (3s)	4.34	4.91	4.83	5.05	5.11	5.23	5.17	5.20	5.08	5.22
2 ¹ A ₂ (3pz)	4.95	5.58	5.49	5.92	5.97	6.03	5.99	5.94	5.83	5.99
1 ¹ B ₁ (3py)	4.98	5.59	5.50	6.01	6.05	6.07	6.04	5.95	5.85	5.88/5.86
1 ¹ B ₂ (V)	5.14	5.73	5.64	6.04	6.07	6.10	6.07	6.04	5.78	5.86/5.70
2 ¹ B ₁ (R,3s)	5.20	5.90	5.80	5.92	5.99	6.22	6.15	6.12	5.97	6.22
2 ¹ B ₂ (V,3px)	6.34	6.54	6.47	6.50	6.48	6.56	6.52	6.57	6.0	
3 ¹ A ₂ (3d)	5.42	6.07	5.96	6.50	6.53	6.60	6.57	6.51	6.42	
2 ¹ A ₁ (V)	6.01	6.63	6.54	6.30	6.31	6.67	6.58	6.37	5.92	

図 6. 4. 5 ピロールの励起エネルギー (Sadlej および TZ2P 基底関数) [96]

Tozer らは、オリゴペプチドの TDDFT 計算を行い、電荷移動型の吸収は、B3LYP functional を用いると大きく過大評価されてしまうことを指摘している[97]。また、RPA や CIS では精度の高い結果が期待できないラジカル分子の吸収スペクトルについて、TDDFT での良好な結果が報告されている[98]。

6-5 Natural Resonance Theory 解析について [99-101]

6.5.1 Pauling-Wheland の共鳴理論

多彩な化学結合や化学反応は、量子力学に基づく電子状態理論に立脚しているが、その成立以前に混成軌道や極限構造式間の共鳴といった定性的概念が実験事実を解釈する実用的概念として導入されており、今日でも有効な概念として用いられている。ベンゼンの Kekule 構造間の共鳴や Lewis の octet 則はその代表的な例である。

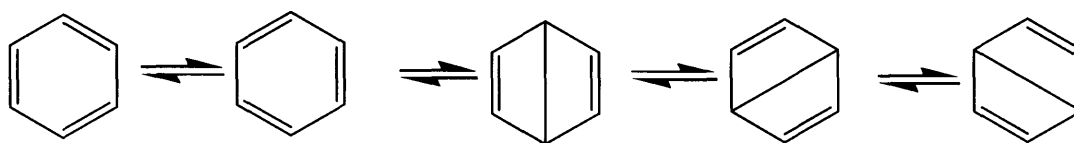


図 6.5.1 ベンゼンの各共鳴構造

この類推から、任意の物性の期待値 \hat{P} は各極限構造式に対応した物性値 $\langle P \rangle_{\alpha}$ の重みつき平均で表されると期待される。

$$\langle P \rangle = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \langle P \rangle_{\alpha} \quad (\omega_{\alpha} \geq 0, \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} = 1) \quad (6.5.1)$$

量子力学の成立後、これらの経験的化学概念を、波動関数を媒介にして第一原理的に導き出そうとする試みがなされた。Pauling と Wheland によって考案された共鳴理論では、Lewis 極限構造式を Valence Bond 軌道で表現し、その線形結合で全波動関数を表す。

$$\Psi^{PW} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{VB} \quad (6.5.2)$$

物理量の期待値 $\langle P \rangle$ を変分極小化して得られる展開係数 c_{α} と各 Lewis 極限構造式の重み ω_{α} との間に次式の対応をとることによって、極限構造式間の共鳴概念と波動関数との対応を与えることができる。

$$\omega_{\alpha} = |c_{\alpha}|^2 \quad (6.5.3)$$

PW 共鳴理論の概念は明確ではあるが、その実行は困難である。 $\omega_{\alpha} = |c_{\alpha}|^2$ の対応が成立する前提として、各 Lewis 極限構造式を表現する VB (Valence Bond) 波動関数 Φ_{α}^{VB} について、

$$(1) \text{ 直交性 } \langle \Phi_{\alpha}^{VB} | \Phi_{\beta}^{VB} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad (6.5.4)$$

$$(2) \text{ 演算子を介した直交性 } \langle \Phi_{\alpha}^{VB} | \hat{P} | \Phi_{\beta}^{VB} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \langle P \rangle_{\alpha} \quad (6.5.5)$$

が満足されなければならないが、この二つの条件は一般的には満たされない。

さらに、Lewis 極限構造式を表現する VB 波動関数 Φ_{α}^{VB} の欠点として、ionic な電子配置が入っていないために、分極の大きい化学結合を表現できず、このタイプの寄与の大きい極限構造の重みが正しく評価されない。水素分子の波動関数を例として、Heitler-London の VB 波動関数と MO 波動関数 (Hartree-Fock 行列式) を比較する。

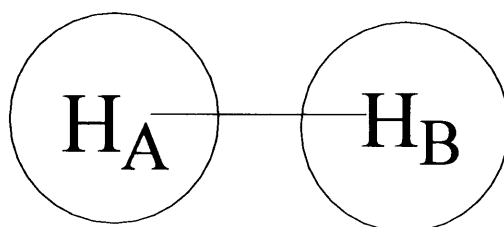


図 6.5.2 水素分子の 1S 軌道

VB 波動関数

$$\Psi^{VB} = C[\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (6.5.6)$$

MO 波動関数

$$\Psi^{MO} = C[\chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_A(2)\chi_B(1) + \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2)] \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

(6.5.7)

Ψ^{MO} の展開中には、ionic 構造を表現する $\chi_A(1)\chi_A(2)$, $\chi_B(1)\chi_B(2)$ が含まれているが、 Ψ^{VB} ではこの寄与が存在しないことがわかる。(水素分子では ionic 構造の寄与は valence 構造の寄与より小さく、MO 波動関数では評価が大きすぎる。)

6.5.2 Natural Resonance Theory (NRT) 解析

PW 共鳴理論の理論的欠陥と実行上の困難は、各 Lewis 極限構造式を波動関数ではなく一電子密度行列 $\hat{\Gamma}_\alpha$ と対応させ、 $\hat{\Gamma}$ の基底として VB 波動関数の代わりに自然結合軌道 (Natural Bonding Orbital: NBO) を用いることで回避することができる。これが NRT 解析である。

まず、系の波動関数を求め (真の $\hat{\Gamma}$ に対応している)、それを Unitary 変換して各 Lewis 極限構造式に対応した NBO $\{\Omega_{(i)}\}$ の電子配置 (Hartree-Fock 行列式)

を構築し、一電子密度行列 $\hat{\Gamma}_\alpha$ を生成する。

$$\Psi^{(\alpha)} = \det |(\Omega_1)^2 (\Omega_2)^2 \dots (\Omega_n)^2| \quad (6.5.8)$$

真の $\hat{\Gamma}$ を $\{\hat{\Gamma}_\alpha\}$ の線形結合で表現する。つまり、一電子物性値の各 Lewis 極限構造式の重み係数と $\hat{\Gamma}$ の展開係数が共通であるとみなし (ω_α)、 $\hat{\Gamma}$ の分解を行う。

$$\hat{\Gamma} = \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \hat{\Gamma}_{\alpha} \quad (6.5.9)$$

ω_{α} の大きさは、NBO 間の軌道相互作用の強さを反映している。

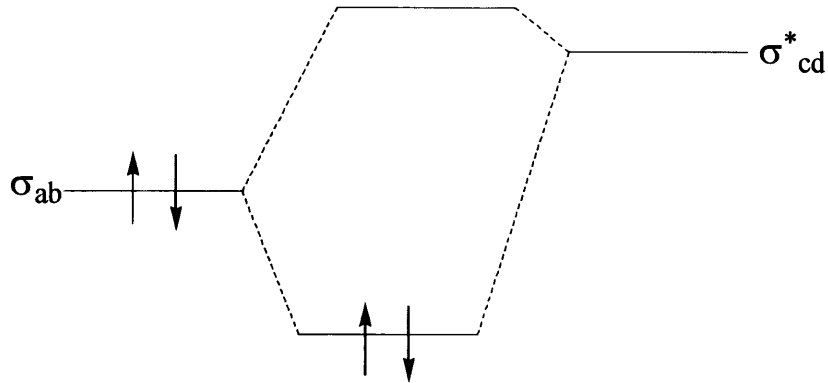


図 6.5.3 NBO 間の軌道相互作用模式図

原子 A-B 間の結合性 NBO σ_{AB} と原子 C-D 間の反結合性 NBO σ_{CD}^* との相互作用による安定化は、 σ_{CD}^* を含む新たな Lewis 極限構造式に対応した $\hat{\Gamma}_\alpha$ を加えたことに相当する。

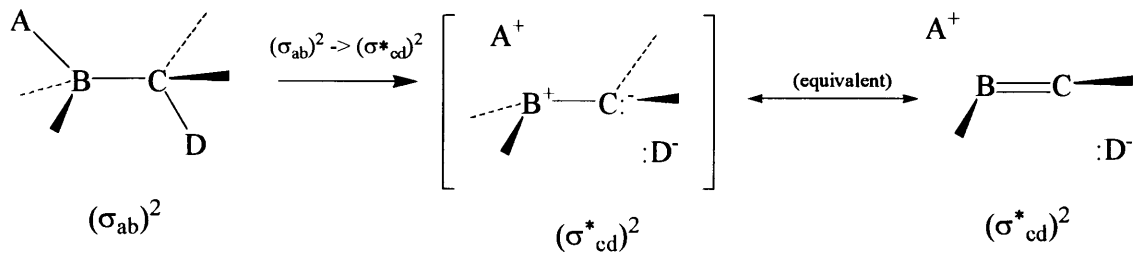


図 6.1.4 σ_{AB} と σ_{CD}^* の軌道相互作用

図 1

図 2

真の $\hat{\Gamma}$ と、線形展開で表現された $\hat{\Gamma}$ の期待値の差を、最小二乗法で変分極小化することで展開係数 ω_α を決定する。

$$\delta_w = \min \left\| \hat{\Gamma} - \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \hat{\Gamma}_{\alpha} \right\| \quad \left(\|\hat{A}\|^2 = \left[\sum_{i \leq j} A_{ij}^2 \right]^{1/2} \right) \quad (6.5.10)$$

ベンゼンのように Lewis 極限構造式として 2 つ以上の Kekule 構造が同程度の重みで表れるような multi reference case (つまり Lewis 極限構造式間の相互作用が強い場合)は、全ての行列要素をあらわに考慮して最小二乗法を適用しなければならないが、通常は一つの Lewis 極限構造式の寄与が圧倒的に大きい場合が多い。この場合には、行列要素の対角項のみの最小二乗 fitting を行っても良い近似になる。NB05.0 ソフトウェアでは、計算の省力化のためにこの対角近似を使うことで数百個規模の Lewis 極限構造への分解を迅速に実行することが可能になっている。

NRT 解析の根本的問題は、量子力学的純粋状態であることが保障されない点である。これは、波動関数の線形結合の代わりに、一電子密度行列の線形結合を用いたことに由来している。しかしながら、Diels-Alder 反応での電子状態変化や、非結合相互作用の解析に定性的な成功を収めており、定性的な電子状態解析実用ツールとしての有用性は大きいと期待される。

6-6 [2. 2. 3] シクラジンおよびスピロオキサジンモデル分子の CASPT2 計算

第2章 2. 3. 2 の [2. 3. 3] シクラジン、第4章 4. 4 のスピロオキサジンのモデル分子 (MOL0) は、パーソナルワークステーション上で、電子相関を考慮した非経験的分子軌道計算が可能な分子サイズである。本節では、定量的信頼性の高い多配置摂動法である CASPT2 法を用いた高精度電子スペクトル計算の結果をまとめた。

6-6-1 [2. 2. 3] シクラジンの π - π^* 吸収予測計算 (CASSCF/CASPT2)

[2. 2. 3] シクラジンの π - π^* 吸収と考えられる可視～紫外領域の吸収ピークは、Ghosh らによって、3. 04 (eV), 4. 29 (eV), 4. 52 (eV), 5. 08 (eV) と同定されている [102]。我々の測定 (in EtOH, 室温) では主ピークは3本で、3. 05, 4. 41, 5. 56 (eV) であり、そのうち 3. 05 と 5. 56 (eV) にショルダーが観測された。Ghosh らの 4. 29 (eV) のピークはショルダーを同定したものと考えられる。一般に基底状態と励起状態の平衡構造が異なる場合、垂直遷移エネルギーと 0-0 遷移エネルギー (吸収の長波長端に相当する) は異なる。現時点では溶液中でのスペクトルの報告しかないため、厳密な帰属は困難である。溶媒効果がピークシフトにどれほど利いてくるかも不明であり、孤立系での厳密値から 0. 2-0. 3eV 程度の乖離は想定される。以下の計算では、溶液中で測定された実測ピークと計算で得られた垂直遷移エネルギーを近似的に等価と仮定して、定性的な議論を展開する。

[2. 2. 3] シクラジンの吸収スペクトルに関する分子軌道計算は、Ghosh らによる variable- β PPP 計算による報告 [102] のみである。彼らの計算では、 $S_1 \leftarrow S_0$ 励起エネルギーは除外しており、二番目から順に、3. 97 (0. 83), 4. 75 (0. 03), 5. 29 (0. 00) (エネルギーと振動子強度) と予測している。しかし、振動子強度や励起性格を含めた詳細な検討はなされていない。

[2. 2. 3] シクラジンの励起状態を詳細に検討するため、CASSCF/CASPT2 計算を MOLCAS ver. 5. 4 [103] を用いて行った。分子構造は、DFT (B3LYP)/cc-pVDZ により最適化された構造を用いた。

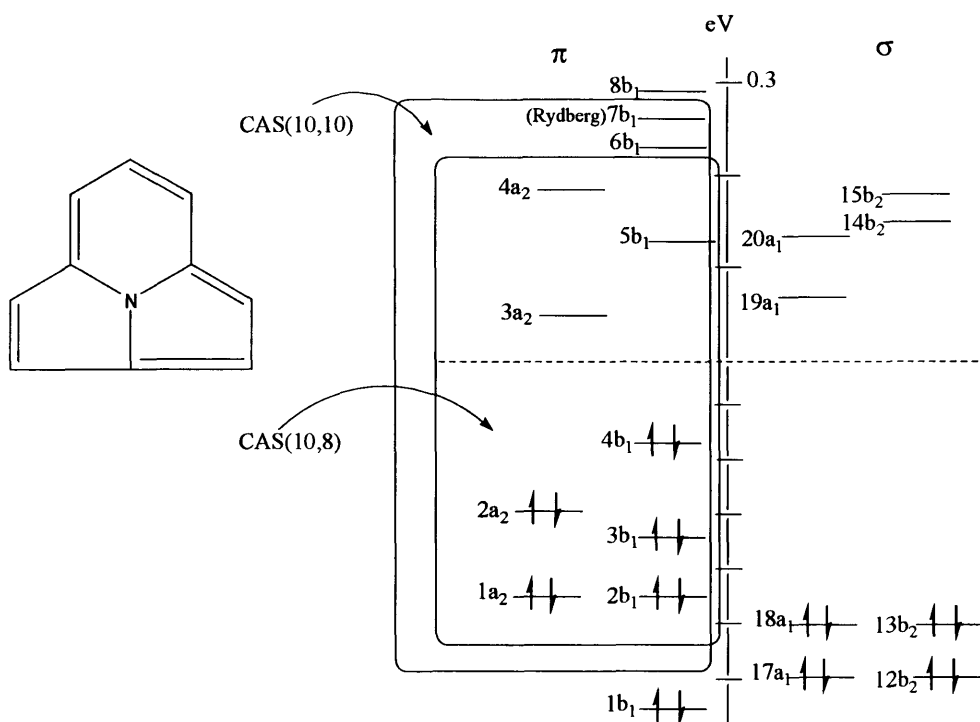


図 6.6.1 [2.2.3]シクラジンの分子軌道ダイヤグラム

前述の RHF/cc-pVDZ 計算でも述べたように、[2.2.3]シクラジンの電子状態は、HOMO-4 から HOMO までが、10 π 電子系を形成する π 軌道になっている。すなわち、占有軌道は HOMO-4 (2b₁)、HOMO-3 (1a₂)、HOMO-2 (3b₁)、HOMO-1 (2a₂)、HOMO (4b₁) である。空軌道は LUMO (3a₂)、LUMO+1 (19a₁)、LUMO+2 (5b₁)…と、比較的低位から π 軌道と σ 軌道が混在している。これらのうち、 π 軌道空間 (a₂, b₁ 軌道) 内の一電子遷移によって、b₁->b₁, a₂->a₂ から A₁ 励起状態が、b₁->a₂, a₂->b₁ から B₂ 励起状態がそれぞれ生成し、これらが定性的な π - π^* 吸収を与えると考えられる。フロンティア軌道近傍の各軌道エネルギーが接近していることから、 π 空間内の各一電子励起配置は同程度の重みで寄与することが予想され、二電子励起を含めた複雑な電子配置を有する可能性も想定される。他の励起状態としては、¹A₁->¹A₂ への励起は禁制遷移（実際は振電相互作用によって弱い吸収が期待される）となっている。また ¹A₁->¹B₁ への励起は σ -> π^* もしくは π -> σ^* の弱い吸収であり、電子スペクトルには主要な影響を及ぼさないと考えられる。Rydberg 遷移に由来する吸収が比較的低位の価電子遷移帯に混在することが考えられるが、溶液中の測定ではこれらの弱い吸収は消失してしまうと考えられる。以上の考察より、

${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ への π - π^* 励起エネルギー計算を行うための CAS 空間選択の候補として

HOMO-4 ($2b_1$), HOMO-3 ($1a_2$), HOMO-2 ($3b_1$), HOMO-1 ($2a_2$), HOMO ($4b_1$), LUMO ($3a_2$), LUMO+2 ($5b_1$), LUMO+6 ($4a_2$) をとり、10 電子 8 軌道の CASSCF 計算を行うことが一つの選択となる (Active space (0044: $a_1b_2a_2b_1$)). 占有軌道については、HOMO-4 ($2b_1$) 以下には σ 軌道が集まっており、その下の π 軌道 ($1b_1$: -0.63a. u.) とは 0.17a. u. の差があるため、10 π 電子系を形成する HOMO-4 から HOMO までの 5 軌道でよいと判断した。空軌道については、LUMO+6 ($4a_2$: 0.19a. u.) とその一つ上位の π 軌道 LUMO+7 ($6b_1$: 0.22a. u.) が近接していることと、 $7b_1$ が電荷中心に位置する Pz 軌道に由来する Rydberg 軌道が主成分になっていることから、Valence-Rydberg 混合を適切に考慮するために ($6b_1$), ($7b_1$) まで加えた 10 電子 10 軌道の CASSCF (0046: $a_1b_2a_2b_1$) も行った。まず最初に A_1 , B_2 についてそれぞれ State-Averaged (SA)-CASSCF 計算を行った。炭素および窒素の 1s 軌道に由来する分子軌道は励起に直接関与しないため凍結させた。さらに π -CASSCF で欠落している σ 電子との動的電子相関を考慮するため、各状態の Single state (SS)-CASPT2 を行った。その際に適宜レベルシフトを考慮して計算を行った (LS-CASPT2 [24])。さらに、SS-CASPT2 波動関数間の相互作用と侵入状態 (Intruder state) の混入を取り除くために、SA-CASSCF 関数を参照状態として Multi-State (MS)-CASPT2 [104] を実行し、最終的な励起エネルギーおよび各励起状態の重みを決定した。遷移モーメント、電荷分布の広がりが $\langle x \rangle^2$ (Valence 状態/Rydberg 状態の尺度となる) は、RASSI モジュールを用いて PMCAS-CI 波動関数から算出した。(遷移モーメントに対する σ - π 電子の動的相関の影響は小さいと考えられている。)

まずテスト計算として、STO-3G 最小基底を用いて π - π^* 励起エネルギー、遷移モーメント、振動子強度を算出した。基底関数の総数 62 (primitive function 186) である。後述の計算との比較のために、LS-CASPT2 においてレベルシフト値 0.3 を採用している。予想されたことであるが、4 状態平均をとった SA-CASSCF 参照状態を用いた MS-CASPT2 の励起エネルギーは実験値を大幅に過大評価した。しかし、この最小基底関数では Rydberg 軌道に由来する侵入状態がないために LS-CASPT2 計算の摂動展開の収束は良好で (ω 値が 0.8 以上)、定性的な評価には

有効と期待される。MS-CASPT2 では、 S_1 状態は 1^1B_2 (3.53eV:HOMO→LUMO) , S_2 状態は 2^1B_2 (5.98eV:HOMO-2 → LUMO) と予測され、それぞれ比較的大きな振動子強度 ($f=0.051, 0.089$) を有し、Ghosh の実験値の 3.04, 4.29eV にそれぞれ相当すると推測される。 S_3 は 2^1A_1 (6.34eV : HOMO→(5b₁)), S_4 は 3^1B_2 (6.70eV : (2b₁)→(3a₂), (3b₁)→(3a₂)) であるが、振動子強度が小さく ($f=0.0012, 0.005$), 観測されないと推定される。 S_5 は 4^1B_2 (7.37: (4b₁)→(4a₂), (1a₂)→(5b₁)) であり、振動子強度も大きく、Ghosh らの 5.08 eV の同定に対応すると考えられる。電荷分布の広がりの期待値 $\langle x \rangle^2$ は、各状態とも同程度であり、 π 電子の動的分極による σ 電子の再配置が起こる ionic valence 励起ではなく、covalent valence 励起の性格を有していると考えられる。

次に、基底関数を拡張して、Roos らの Atomic Natural Orbital (ANO)-S 基底関数 [105] (C, N, O [3s2p1d]/H[2s] contracted from C, N, O (10s6p3d)/H(7s)) を用いて、SA-CASSCF (10, 8) すなわち Active space として (0044:a₁b₂a₂b₁) を選び 4-State-Averaged CASSCF/MS-CASPT2 を行った。LS-CASPT2 でのレベルシフト値は 0.1 を採用した。インディゴ発色系の計算結果によると、ANO-S 基底関数と ANO-L 基底関数 [106] (C, N, O [4s3p1d]/H[2s1p] contracted from C, N, O (14s9p4d)/H(8s4p)) の励起エネルギー差は、0.1-0.2eV 程度と見積もられており [107]、本研究では計算コストも考慮して、ANO-S で十分な定量的精度が得られると判断した。Rydberg 状態の適切な記述のために、Kaufman らの (8s8d8d)→[1s1p1d] diffuse 基底関数 [108] を電荷重心に加えた。電荷重心は、 π -CAS 空間の 3 つの b₁ 軌道と 2 つの a₂ 軌道からのイオン化から生じる doublet B₁, doublet A₂ カチオン状態の電荷中心をそれぞれ求め、両重心を 3:2 に分ける点に決定した。基底関数の総数は 177 (primitive basis set 594) となった。 1A_1 の総 CSF 数は 600 である。この計算において MS-CASPT2 による基底状態は、Hartree-Fock 配置ではなく (2a₂)²→(3a₂)² の二電子励起配置になっており、(2a₂) と (3a₂) の入れ替え (root flipping) が起きていることが特徴的である。MS-CASPT2 垂直遷移エネルギーは STO-3G のケースと比較して大きく低下し、 S_1 状態は 1^1B_2 (2.56eV: (4b₁)→(4a₂)) と算出され、大きな振動子強度 ($f=0.87$) を有している。この吸収は、実験で得られている第一吸収 (3.05eV (我々の測定値)/3.04 (Ghosh らの同定)) に対応すると考えられる。 S_2 状態 2^1B_2 (3.97eV:

(3b₁)→(4a₂) および S₃ 状態 2¹A₁ (4.07eV: (2a₂)→(3a₂):事実上(3a₂)→(2a₂)への励起) は、振動子強度が小さく (f=0.004)、第1吸収のショルダーと推測される。S₄ 状態は 3¹A₁ (4.64eV: (2a₂)²(4b₁)→(3a₂)²(5b₁):f=0.74:事実上(4b₁)→(5b₁)への励起) となり、第二吸収(4.41(Our experiment))に対応すると考えられる。S₅ は 3¹B₂ (4.71eV: (2a₂)→(5b₁):f=0.189) , S₆ は 4¹A₁ (5.13eV: (1a₂)(2a₂)→(3a₂)²:f=0.019, 事実上(1a₂)→(2a₂)への励起) であり、第二吸収のショルダーと推測される。S₇ の 4¹B₂ (5.40eV: (2b₁)→(4a₂):f=0.123) は、第3吸収(5.56eV(我々の測定値))に対応すると考えられる。⟨x⟩² は、STO-3G のケースと同様、各状態とも同程度であり covalent valence 励起の性格が示唆される。LS-CASPT2 と MS-CASPT2 の垂直遷移エネルギーを比較すると、1¹A₁-4¹B₂ 以外は 0.1eV 以内で一致しており、LS-CASPT2 の予測精度は良好である。ω値が 0.6-0.7 と大きいことから、レベルシフト操作が適切に機能しており、摂動展開が良好に収束していることを反映している。

上記の MS-CASPT2 計算結果のうち、S₁←S₀ 励起エネルギーに関して 0.51eV の乖離は若干大きいと思われる。計算手法上の問題(基底関数、SA-CASSCF 状態の数、CAS 空間) および実験誤差(0-0 遷移と垂直遷移の差、溶媒効果による短波長シフト) の両方が考えられる。しかし、S₁←S₀ 励起エネルギー計算値が実測値を下回っていることから、0-0 遷移と垂直遷移の差に由来するとは考えられない。計算誤差のうち、前述したように基底関数の影響は限定的と考えられるが、CASSCF における平均状態数(MS-CASPT2 の参照配置数)の影響は無視できないと思われる。また、空軌道についてはエネルギーが近接したπ軌道が隣接しており、これらを CAS 空間に考慮する影響も小さくないと考えられる。侵入状態の可能性については、LS-CASPT2 のω値が十分大きいこと、分子軌道の広がりを示す⟨x⟩² が他の状態と同程度の大きさであって Rydberg 励起の性格をもたないこと、MS-CASPT2 を実行していることから、その可能性は排除される。しかしながら、Valence-Rydberg 混合を適切に考慮することは Valence 励起エネルギーを的確に予測する上で大変重要である。Valence 励起エネルギーは Rydberg 励起エネルギーよりも Valence-Rydberg 混合に敏感で、CAS 空間の中に Rydberg 空軌道を加えて、両者の混合自由度を与える必要がある。有名な例としてエチレンの V-state がある。この状態の軌道の広がりには Valence 励起と Rydberg 励起の中間

的分布をしており、両者の混合を適切に考慮しなければ正確な励起エネルギーは求まらない。同様な中間的な性格を有する $\pi-\pi^*$ 励起は π 共役系では一般的な現象と考えられ、RoosらはグアニンのValence励起エネルギーに対するCASPT2計算において、Valence空間内のみのSA-CASSCF参照関数を用いたCASPT2計算では、 $\pi-\pi^*$ 励起エネルギーを0.3-0.4eVも過小評価し、双極子モーメントや遷移モーメントは一桁も誤って評価する例を報告している。このことから、本計算においてもRydberg性格を有する上位の空軌道をCAS空間に含めることで、適切なValence-Rydberg混合を考慮する必要があると思われる。そこで、CAS空間としてKaufmannのdiffuse Pz軌道が大きな係数を有する $7b_1$ 軌道とその下の $6b_1$ 軌道を加えた10軌道10電子(0046:a1b2a2b1)のSA-CASSCF/MS-CASPT2計算を行った。基底関数は(0044)と同じくANS-S+Kaufman diffuse setで、4 state-averaged CASSCFを行った。 1A_1 状態に対する総CSF数は9772、 1B_2 に対する総CSF数は9632個となった。最初に、レベルシフト値0.1を採用してLS-CASPT2計算を行った。MS-CASPT2による基底状態において(0044)の場合に見られたRoot flippingは解消し、Hartree-Fock配置が80%のweightを占めている。 2^1A_1 状態(3.95eV)は、 $(2a_2) \rightarrow (3a_2)$ (46%)、 $(4b_1) \rightarrow (5b_1)$ (23%)の各一電子励起の混合状態となっている。振動子強度は小さく($f < 10^{-2}$)、電子スペクトルへの寄与は考えにくい。 3^1A_1 状態(5.20eV)は、 $4b_1$ 軌道から $5b_1$ 、 $6b_1$ への一電子励起が18%ずつを占めており、振動子強度の大きさから($f=0.0057$)、第二吸収(4.41eV)のショルダの可能性が考えられる。 4^1A_1 状態(5.24eV)は、 $(1a_2)$ から $(3a_2)$ への一電子励起(18%)および二電子励起(15%)、 $(4b_1) \rightarrow (5b_1)$ (17%)からなっている。振動子強度が大きく($f=0.30$)、第3吸収(5.56eV)の候補と考えられる。 1A_1 各状態とも ω 値が0.6-0.7と大きいことから、レベルシフト操作が適切に機能しており、摂動展開が良好に収束している。しかし、LS-CASPT2とMS-CASPT2のエネルギー差が比較的大きく(最大0.2eV程度)、LS-CASPT2波動関数間の混合が強く起きていることは興味深い。 1B_2 状態については、レベルシフト値0.1のLS-CASPT2では 4^1B_2 状態の進入が見られ($\omega=0.20$)、この状態を含めた4状態のMS-CASPT2計算は破綻した。すなわち、MS-CASPT2の 1B_2 エネルギーは、基底状態(1^1A_1)より低くなり、明らかな異常混合が見られた。そこで、レベルシフト値を0.3へ変化させ、 1A_1 、 1B_2 両状態のCASSCF/CASPT2計算を再実行した。 1A_1 状態間遷移に対す

る振動子強度に大きな変化は見られないが、励起エネルギーは 0.2-0.5eV 程度大きく算出され、前述した Roos らのグアニンの CASPT2 計算と同じ傾向を示している。 2^1A_1 状態 (4.13eV) の振動子強度は小さく ($f < 10^{-6}$), 電子スペクトルへの寄与は考えにくい。 3^1A_1 状態 (5.38eV) は、振動子強度の大きさから ($f=0.0057$), Ghosh の第 4 吸収 (5.08eV) の可能性が考えられる。 4^1A_1 状態 (5.73eV) は、振動子強度が大きく ($f=0.30$)、さらに短波長側の吸収のいずれかに対応していると思われる。 3^1A_1 と 4^1A_1 については、波動関数の解析から LS-CASPT2 と MS-CASPT2 で入れ替え (root flipping) が起きていることがわかった。 1A_1 各状態とも ω 値が 0.6-0.7 と大きいことから、レベルシフト操作が適切に機能しており、摂動展開が良好に収束している。 1B_2 状態についてはレベルシフト値 0.1 の際に見られた 4^1B_2 の侵入が解消している ($\omega=0.70$)。 1B_2 (2.92eV) は、比較的大きな振動子強度を有し ($f=0.088$)、HOMO \rightarrow LUMO 励起配置 ($4b_1\rightarrow 4a_1$) が 66% の重みを有し、Ghosh の第一吸収 (3.04eV) に対応すると考えられる。 2^1B_2 (4.61eV) は、弱い吸収ながら Ghosh の第 2 吸収 (4.29eV) もしくは第 3 吸収 (4.52eV) に相当する可能性がある。 3^1B_2 (5.44eV), 4^1B_2 (5.89eV) は、強い吸収ながら ($f=0.189, 0.123$), 実験値との乖離が大きく、Ghosh の第 3 吸収 (5.08eV) と重なっているかショルダーとなっていると思われる。

以上まとめると、Ghosh の第一吸収は 1B_2 と考えられる。第二吸収および第三吸収のどちらかが 2^1B_2 に対応すると思われるが、もう一方に対応する A_1, B_2 吸収は算出されなかった。振電相互作用による $^1A_1\rightarrow^1A_2$ の禁制が解けた結果として現れる 1A_2 吸収の可能性もある。第 4 吸収 (5.08eV) については、振動子強度が最も大きい 4^1A_1 (5.73eV) への遷移と考えられる。0.65eV の乖離は小さくないが、ブロードなスペクトルピークの同定にも若干の曖昧さがあると考えられ、この帰属は無理ではないと考えられる。近接する $3^1A_1, 3^1B_2$ は 4^1A_1 の強い吸収と重なってしまい観測されないと考えられる。 4^1B_2 は 4^1A_1 のショルダーとして観測されると考えられる。溶液中の電子スペクトル結果のみでは、吸収の性格 ($\pi\text{-}\pi^*$ or $n\text{-}\pi^*$, Rydberg or Valence) 等の情報は得られない。また、 $\pi\text{-}\sigma^*$, $\sigma\text{-}\pi^*$ 励起および Rydberg 励起の帰属は困難である。今後、気相中での詳細な電子スペクトル測定が待たれる。

表 6. 6. 2 [2. 2. 3] シクラジンの電子スペクトル計算結果 1 (State-averaged CASSCF/LS-, MS-CASPT2 法 : 基底関数 STO-3G, active space (a₁ b₂ a₂ b₁)=(0 0 4 4) , levelshift=0.3)

State	SA-CASSCF				LS-CASPT2			MS-CASPT2	expl.	
	ΔE	f	$\langle x \rangle^2$	μ	ΔE	ω	Lshift	ΔE	ΔE	log ϵ
1 ¹ A _{1(g-s)}			-45.39		0.86	0.3				
2 ¹ A _{1(π-π^*)}	6.37	0.0012	-45.09		6.45	0.86	0.3	6.34	3.05	3.6
3 ¹ A _{1(π-π^*)}	6.92	0.026	-45.13		6.60	0.85	0.3	6.86	3.05	(shoulder)
4 ¹ A _{1(π-π^*)}	7.20	0.010	-45.03		7.55	0.86	0.3	7.62	4.41	3.8
									4.41	(shoulder)
									5.56	4.6
									5.56	(shoulder)
1 ¹ B _{2(π-π^*)}	4.25	0.051			3.53	0.86	0.3	3.53		
2 ¹ B _{2(π-π^*)}	6.96	0.089			6.02	0.84	0.3	5.98		
3 ¹ B _{2(π-π^*)}	7.94	0.005			6.58	0.85	0.3	6.70		
4 ¹ B _{2(π-π^*)}	9.27	0.451			7.27	0.85	0.3	7.37		
									5.08	4.57

表 6. 6. 3 [2. 2. 3] シクラジンの電子スペクトル計算結果 2 (State-averaged CASSCF/LS-, MS-CASPT2 法 : 基底関数 ANO-S, active space (a₁ b₂ a₂ b₁)=(0 0 4 4) , levelshift=0.1)

State	SA-CASSCF				LS-CASPT2			MS-CASPT2	expl.	
	ΔE	f	$\langle x \rangle^2$	μ	ΔE	ω	Lshift	ΔE	ΔE	log ϵ
1 ¹ A _{1(g-s)}			-54.00		0.68	0.1				
2 ¹ A _{1(π-π^*)}	5.30	0.016	-54.02		4.07	0.66	0.1	4.07	3.05	3.6
3 ¹ A _{1(π-π^*)}	6.56	0.74	-54.04		4.63	0.64	0.1	4.64	3.05	(shoulder)
4 ¹ A _{1(π-π^*)}	6.84	0.019	-53.98		5.10	0.64	0.1	5.13	4.41	3.8
									4.41	(shoulder)
									5.56	4.6
									5.56	(shoulder)
1 ¹ B _{2(π-π^*)}	3.75	0.87	-53.94				0.1	2.56		
2 ¹ B _{2(π-π^*)}	5.88	0.004	-54.05				0.1	3.97		
3 ¹ B _{2(π-π^*)}	6.54	0.189	-53.98				0.1	4.71		
4 ¹ B _{2(π-π^*)}	7.69	0.123	-54.07				0.1	5.40		
									5.08	4.57

表 6.6.4 [2.2.3] シクラジンの電子スペクトル計算結果 3 (State-averaged CASSCF/LS-, MS-CASPT2 法 : 基底関数 ANO-S, active space (a₁ b₂ a₂ b₁)=(0 0 4 6, levelshift=0.1)

State	SA-CASSCF				LS-CASPT2			MS-CASPT2	expl.	
	ΔE	f	$\langle x \rangle^2$	μ	ΔE	ω	Lshift	ΔE	ΔE	loge
1 ¹ A ₁ (g,s)			-53.64			0.69	0.1		Our work	
2 ¹ A ₁ (π - π^*)	5.63	2x10 ⁻⁶	-53.70		4.23	0.68	0.1	3.95	3.05	3.6 (shoulder)
3 ¹ A ₁ (π - π^*)	6.14	0.0057	-53.40		4.94	0.61	0.1	5.20	4.41	3.8 (shoulder)
4 ¹ A ₁ (π - π^*)	6.55	0.30	-53.60		5.53	0.65	0.1	5.24	4.41	4.6 (shoulder)
									5.56	5.56 (shoulder)
1 ¹ B ₂ (π - π^*)	3.75	0.088	-53.46		2.95	0.68	0.1	4.19	Ghosh et al	
2 ¹ B ₂ (π - π^*)	5.88	0.0036	-53.85		4.12	0.63	0.1	2.82	3.04	3.66
3 ¹ B ₂ (π - π^*)	6.54	0.189	-53.76		5.20	0.66	0.1	4.31	4.29	3.86
4 ¹ B ₂ (π - π^*)	7.69	0.123	-63.51		4.24	0.20	0.1	5.31	4.52	3.74
									5.08	4.57

表 6.6.5 [2.2.3] シクラジンの電子スペクトル計算結果 4 (State-averaged CASSCF/LS-, MS-CASPT2 法 : 基底関数 ANO-S, active space (a₁ b₂ a₂ b₁)=(0 0 4 6, levelshift=0.3)

State	SA-CASSCF				LS-CASPT2			MS-CASPT2	expl.	
	ΔE	f	$\langle x \rangle^2$	μ	ΔE	ω	Lshift	ΔE	ΔE	loge
1 ¹ A ₁ (g,s)			-53.64			0.72	0.3		Our work	
2 ¹ A ₁ (π - π^*)	5.63	2x10 ⁻⁶	-53.70		4.33	0.71	0.3	4.13	3.05	3.6 (shoulder)
3 ¹ A ₁ (π - π^*)	6.14	0.0057	-53.40		5.53	0.71	0.3	5.38	4.41	3.8 (shoulder)
4 ¹ A ₁ (π - π^*)	6.55	0.30	-53.60		5.22	0.70	0.3	5.73	4.41	4.6 (shoulder)
									5.56	5.56 (shoulder)
1 ¹ B ₂ (π - π^*)	3.75	0.088	-53.46		2.98	0.72	0.3	2.92	Ghosh et al	
2 ¹ B ₂ (π - π^*)	5.88	0.0036	-53.85		4.50	0.70	0.3	4.61	3.04	3.66
3 ¹ B ₂ (π - π^*)	6.54	0.189	-53.76		5.39	0.71	0.3	5.44	4.29	3.86
4 ¹ B ₂ (π - π^*)	7.69	0.123	-63.51		5.81	0.70	0.3	5.89	4.52	3.74
									5.08	4.57

6.6.2 SA-CASSCF/MS-CASPT2によるモデル分子の $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギー計算

上記の $S_1 \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギー計算の検証およびその他の励起状態に関する詳細な解析を目的として、モデル分子(MOLO)について MOLCAS ver. 5.4 を用いた CASSCF/CASPT2 計算を行った。分子構造は、一連の計算に用いた B3LYP/cc-pVDZ 最適化構造を採用した。

RHF/ANO-S の結果によると、(MOLO) の占有軌道は HOMO-5 (7a''), HOMO-4 (43a'), HOMO-3 (8a''), HOMO-2 (9a''), HOMO-1 (44a'), HOMO (10a'') となっており、4つの π 軌道が供給する 8π 電子系がメロシアニン発色系を構成しており、 $a'' \rightarrow a''$ から A' 励起状態を生成し、強い $\pi-\pi^*$ 吸収を与えると考えられる。HOMO-4 と HOMO-1 は酸素および窒素の非共有電子対に由来する n 軌道になっている。両者の明確な区別はなく、2つの非共有電子対がほぼ等価な重みで HOMO-4 と HOMO-2 に寄与している。この二つの軌道から π^* 軌道への励起によって ($a' \rightarrow a'' : A''$)、弱い $n-\pi^*$ 吸収が期待される。空軌道は、LUMO から LUMO+3 までが π^* 軌道になっており、その上位の π^* 軌道と 0.13eV, σ^* 軌道と 0.7eV のエネルギーギャップが存在する。また $a' \rightarrow a'$ に由来する $\sigma-\sigma^*$ 励起状態はエネルギー的に非常に大きいため、可視領域付近には現れないと考えられる。Rydberg 遷移に由来する吸収が比較的低位の Valence 遷移帯に混在することが考えられるが、開環型の溶液中の測定ではこれらの弱い吸収は消失してしまうと考えられる。以上の考察より、低位の valence 励起エネルギー計算を実行するための CAS 空間選択の候補として、HOMO-5 (7a''), HOMO-3 (8a''), HOMO-2 (9a''), HOMO (10a''), LUMO (11a''), LUMO+1 (12a''), LUMO+2 (13a''), LUMO+3 (14a'') を考慮した 8 電子 8 軌道の π -CASSCF ($\pi-\pi^* : A'$)、およびこれに2つの n 軌道 HOMO-4 (43a'), HOMO-1 (44a') を加えた 12 電子 8 軌道の CASSCF ($n-\pi^* : A''$) が考えられる。

ここでは ($A' : \pi-\pi^*$) について State-Averaged (SA) -CASSCF (8, 8) のみを実行した。計算の概略は以下のとおりである。まず炭素および窒素の 1s 軌道に由来する分子軌道は励起に直接関与しないため凍結させた。 π -CASSCF を行った後、 π -CASSCF で欠落している σ 電子との動的電子相関を考慮するため、各状態の Single state (SS)-CASPT2 を行った。その際に適宜レベルシフトを考慮して計算を行った (LS-CASPT2)。さらに、SS-CASPT2 波動関数間の相互作用と侵入状態

(Intruder state)の混入を取り除くために、SA-CASSCF 関数を参照状態として MultiState (MS)-CASPT2 計算を実行し、最終的な励起エネルギーおよび各励起状態の Configuration weight を決定した。遷移モーメント、電荷の広がり $\langle x \rangle^2$ (Valence 状態か Rydberg 状態かの尺度となる)は、RASSI モジュールを用いて PMCAS-CI 波動関数から算出した。

まずテスト計算として、STO-3G 最小基底による 8 電子 8 軌道の SA-CASSCF/MS-CASPT2 を行い、 π - π^* 励起エネルギー、遷移モーメント、振動子強度を算出した。基底関数の総数は、Primitive functions 267/Contracted Functions 89 である。総 CSF 数は 1764 である。LS-CASPT2 においてレベルシフト値 0.1 を採用したところ、4 状態平均をとった 4-SA-CASSCF を用いた LS-CASPT2 では、二番目と三番目の A" 励起状態に侵入状態 (Intruder) が生じ、参照電子配置の重みが著しく小さくなり (0.05, 0.23), 計算が破綻していることがわかった。従って、参照電子配置として 8 状態平均をとった 8-SA-CASSCF を用いて LS-CASPT2 (level shfit 0.1) を行ったところ、基底状態を含む 4 つの A" 状態で参照電子配置の重みが 0.7 前後と安定し、摂動がうまく働いていることがわかった。この LS-CASPT2 の 4 状態を MS-CASPT2 により対角化して最終的な波動関数とエネルギーを得た。基底状態においては, Hartree-Fock 配置の重みが 74%にとどまり、予想とは異なり複雑な電子状態が示唆された。S₁(2A') 状態は (励起エネルギー - 3.53eV: 振動子強度 0.0071: 主電子配置 HOMO→LUMO (48%), (HOMO)²→(LUMO+1)² (10%)) となり、2 電子励起配置が 10%混じっていることが特徴的である。S₂(3A') 状態は (4.06eV:f=0.249: (HOMO)²→(LUMO+1)² (15%), HOMO → (LUMO+1) (13%),)、S₃(4A') 状態は (5.47eV:f=0.284: (HOMO-2)→LUMO (22%), (HOMO)² → (LUMO) (LUMO+1) (18%)) は、それぞれ比較的大きな振動子強度を有している。S₁ 同様、二電子励起配置が大きく混じっていることが特徴となっている。電荷分布の広がりの期待値 $\langle x \rangle^2$ は、各状態とも同程度であり、 π 電子の動的分極に伴う σ 電子の再配置が起こる ionic valence 励起ではなく、covalent valence 励起の性格を有していると考えられる。

次に、基底関数を ANO-S に拡張して、Active space として (08:a' a") を選び State-Averaged CASSCF/MS-CASPT2 を行った。Rydberg 状態の適切な記述のため

に、Kaufman らの (8s8d8d)→[1s1p1d] diffuse basis を電荷重心に加えた。電荷重心は、HOMO(A'')からのイオン化から生じる doublet A'' カチオン状態の電荷中心とした。基底関数の総数は、247(primitive 814)となった。A' (a'' →a'') 状態の総 CSF 数は 1764 である。第 2 章の [2.2.3] シクラジンの MS-CASPT2 計算の場合と同様、Rydberg 性格を有する上位の空軌道を CAS 空間に含めることで、適切な Valence-Rydberg 混合を考慮する必要があるが、Kaufmann の広がった基底関数が主成分となる a'' (π*)軌道がフロンティア軌道周辺に見出せなかったため、CAS 空間の選択にこの点についての配慮は行っていない。STO-3G の場合と同様、8 状態平均をとった SA-CASSCF 波動関数を用いて LS-CASPT2 (レベルシフト値 0.1) を行い、基底状態を含む 4 つの A'' 状態を参照電子配置の重みが 0.6 程度と摂動がうまく働いていることを確認した後、この LS-CASPT2 の 4 状態を MS-CASPT2 により対角化して最終的な波動関数とエネルギーを得た。

基底状態では、Hartree-Fock 配置の重みが 85% となり、STO-3G と比較して大きくなった。S₁(2A') 状態は (励起エネルギー 2.45eV: 振動子強度 0.161: 主電子配置 HOMO→LUMO (72%) となり、STO-3G で現れた 2 電子励起配置の重みは 1% 以下であった。このことから、S₁←S₀ 励起エネルギーの定量的予測が RPA や CCLR では困難な原因は、多参照配置を必要とすること以外にもあると考えられる。S₁←S₀ 励起エネルギーは、STO-3G と比較して 0.5eV 程度低下している。振動子強度もある程度大きいため、この HOMO-LUMO 吸収が色彩を決定していると考えられる。S₂(3A') 状態は (3.43eV: f=0.577: (HOMO-1)→(LUMO) (51%), (HOMO)²→(LUMO)² (18%),)、S₃(4A') 状態は (4.57eV: f=0.100: HOMO→LUMO+1 (15%), (HOMO)²→(LUMO)² (15%)) は、それぞれ比較的大きな振動子強度を有している。S₁ と異なり、HOMO→LUMO 二電子励起配置が大きく混じっていることが特徴となっている。電荷分布の広がり期待値 <x>² は、各状態とも同程度であり、π 電子の動的分極に伴う σ 電子の再配置が起こる ionic valence 励起ではなく、covalent valence 励起の性格を有していると考えられる。STO-3G の場合と同様、LS-CASPT2 と MS-CASPT2 の S_n←S₀ 励起エネルギー差が比較的大きく (0.5eV 程度)、LS-CASPT2 波動関数間の混合が強くなり起きていることが推測される。

表 6. 6. 6 モデル分子 (MoI0) の $S_n \leftarrow S_0$ 垂直遷移エネルギー
(State averaged CASSCF/MS-CASPT2, 基底関数 STO-3G)

State	SA-CASSCF			LS-CASPT2			MS-CASPT2
	ΔE	f	$\langle x \rangle^2$	ΔE	ω	Lshift	ΔE
$1^1A'_1(g,s)$			-61.55		0.78	0.1	
$2^1A'_1(\pi-\pi^*)$	4.02	0.0071	-61.55	3.54	0.71	0.1	3.02
$3^1A'_1(\pi-\pi^*)$	5.40	0.249	-61.55	4.40	0.73	0.1	4.06
$4^1A'_1(\pi-\pi^*)$	5.68	0.284	-61.55	3.88	0.64	0.1	5.47

(root flipping)

表 6. 6. 7 (表 6. 6. 6 の続き)

State	Number of B.S primitive/contracted	active space configuration (a' a")	Nav-states CASSCF/MS-CAPPT2	N_Det/N_CSF	N active electrons	Configuration weight (%)
$1^1A'_1(g,s)$	262/89	(08)	8/4	4900/1764	8	Hartree-Fock 74
$2^1A'_1(\pi-\pi^*)$	262/89	(08)	8/4	4900/1764	8	HOMO(10a")->L(11a") 48, (H) ² ->(L+1)2 10
$3^1A'_1(\pi-\pi^*)$	262/89	(08)	8/4	4900/1764	8	(HOMO) ² ->(L+1) 15, H->(L+2) 13
$4^1A'_1(\pi-\pi^*)$	262/89	(08)	8/4	4900/1764	8	(H-2)->L 22, (H) ² ->L(L+1) 18

表 6. 6. 8 モデル分子(MoI₀)の S_n←S₀ 垂直遷移エネルギー
(SA-CASSCF, MS-CASPT2/ANO-S)

State	SA-CASSCF			LS-CASPT2			MS-CASPT2
	ΔE	f	$\langle \Delta X \rangle^2$	ΔE	ω	Lshift	ΔE
1 ¹ A' _(g,s)			-70.61		0.64	0.3	
2 ¹ A' _(π-π*)	3.19	0.161	-70.69	2.29	0.63	0.3	2.45
3 ¹ A' _(π-π*)	3.91	0.577	-70.70	2.76	0.63	0.3	3.43
4 ¹ A' _(π-π*)	5.12	0.100	-70.66	4.05	0.63	0.3	4.57

表 6. 6. 9 (表 6. 6. 8 の続き)

State	Number of B.S primitive/contracted	active space configuration (a' a")	Nav-states CASSCF/ MS-CAPPT2	N_Det/N_CSF	N active electrons	Configuration weight(%)
1 ¹ A' _(g,s)	814/247	(08)	8/4	4900/1764	8	H.F. 85
2 ¹ A' _(π-π*)	814/247	(08)	8/4	4900/1764	8	HOMO(10a")->LUMO(11a") 72
3 ¹ A' _(π-π*)	814/247	(08)	8/4	4900/1764	8	(HOMO) ² ->(LUMO) ² 18, (H-1)->L 51
4 ¹ A' _(π-π*)	814/247	(08)	8/4	4900/1764	8	H->(L+1) 15, (H) ² ->L ² 15

参考文献

1. 平尾公彦. & 大嶺巖. 分子理論と分子計算”、“電子相関法. 分子科学講座 2 (1986).
2. Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. (Wiley, 1999).
3. Pople, J.-A., Santry, D.-P. & Segal, G.-A. *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965).
4. Burstein, F. & Isaev, A.-N. *Theoret. Chim. Acta* 64, 397 (1984).
5. Dewar, M.-J., Zoebisch, E.-G., Healy, E.-F. & Stewart, J.-J. *J. Amer. Chem. Soc.* 107, 3902 (1985).
6. Clark, T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 530, 10 (2000).
7. Mclean, A.-D. & Yoshimine, M. *Int. J. Quant. Chem.* 15, 313 (1967).
8. Scuseria, G.-E. *J. Chem. Phys.* 94, 442 (1991).
9. Sinanoglu, O. *Rev. Mod. Phys.* 35, 517 (1963).
10. Sinanoglu, O. *Advances in Chemical Physics*. 6, pp 315 , 1964).
11. 平尾公彦. 化学 51, 31 (1996).
12. Langhoff, S.-R. & Davidson, E.-R. *Int. J. Quant. Chem.* 8, 61 (1974).
13. Coleman, A.-J. *Rev. Mod. Phys.* 35, 668 (1963).
14. Ruedenberg, K., Cheung, I.-M. & Elbert, S.-T. *Int. J. Quant. Chem.* 16, 1069 (1979).
15. Roos, B.-O., Taylor, P. & Siegbahn, P. *Chem. Phys.* 48, 157 (1980).
16. Siegbahn, P. *J. Chem. Phys.* 72, 1467 (1980).
17. Saunders, V.-R. & van Lethe, J.-H. *Mol. Phys.* 48, 923 (1983).
18. Cizek, J. & Paldus, J. *Int. J. Quant. Chem.* 5, 357 (1971).
19. Nakatsuji, H. *Chem. Phys. Lett.* 59, 362 (1978).
20. Nakatsuji, H. & Hirao, K. *J. Chem. Phys.* 68, 2053 (1977).
21. Nakatsuji, H. & Ehara, M. *J. Chem. Phys.* 98, 7179 (1993).
22. Monkhorst, H.-J. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 11, 421 (1977).
23. Mukherjee, D. & Mukherjee, P.-K. *Chem. Phys.* 39, 325 (1979).

24. Roos, B.-O., Andersson, K. & Fuelscher, M.-P. *Chem. Phys. Lett.* 5, 192 (1992).
25. Aerrano-Andres, L., Merchán, M., Nebot-Gil, I., Lindh, R. & Roos, B.-O. *J. Amer. Chem. Soc.* 117, 3189 (1995).
26. Malrieu, J.-P., Heully, J.-L. & Zaitsevskii, A. *Chim. Acta* 167 (1995).
27. Andersson, K., Malqvist, P.-A., Roos, B.-O., Sadlej, A.-J. & Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* 94, 5483 (1990).
28. Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* 190, 374 (1992).
29. Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* 201, 59 (1993).
30. Hirao, K. *Int. J. Quant. Chem. Quant. Biol. Symp.* 26, 517 (1992).
31. Hirao, K. *Int. J. Quant. Chem. Quant. Symp.* 26, 517 (1992).
32. Andersson, K. & Roos, B.-O. *Modern Electronic Structure Theory : Part 1.* pp 55 (World Scientific, Singapore, 1995).
33. Kato, T. *Commun. Pure. Appl. Math.* 19, 151 (1957).
34. Kutzelnigg, W. *Advances in Quantum Chemistry.* 36, (Academic Press, , 1999).
35. 藤本博. *有機量子化学.* (朝倉書店, 2001).
36. Kubo, R. *J. Phys. Soc. Jpn.* 12, 579 (1959).
37. Goscinski, O. & Lukman, B. *Chem. Phys. Lett.* 7, 573 (1970).
38. Albertsen, P., Joergensen, P. & Yeager, D.-L. *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 14, 249 (1980).
39. Krupenie, P.-H. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1, 423 (1972).
40. Yeager, D.-L. & Joergensen, P. *Chem. Phys. Lett.* 65, 77 (1979).
41. Moore, C.-E. *Atomic Energy Levels, NBS Circ. 4.* Washington DC, 1949).
42. Oddershede, J., Joergensen, P. & Yeager, D.-L. *Comput. Phys. Rep.* 2, 33 (1984).
43. Oddershede, J. *Advances in Quantum Chemistry.* 11, pp 275 (Academic Press, 1978).

44. Nakayama, K., Nakano, H. & Hirao, K. *Int. J. Quant. Chem.* 66, 157 (1998).
45. Shu, C.-P., Hirata, S. & Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* 105, 451 (2001).
46. Enervoldsen, T., Jensen, H.-J. & Oddershede, J. *J. Chem. Phys.* 105, 5886 (1996).
47. Momicchioli, F., Baraldi, I. & Bruni, M.-C. *Chem. Phys.* 70, 161 (1982).
48. Momicchioli, F., Baraldi, I. & Bruni, M.-C. *Chem. Phys.* 82, 229 (1983).
49. Baraldi, I. *Advances in Quantum Chemistry*. 36, (Academic Press, , 1999).
50. Klopman, G. & Evans, R.-C. *Modern theoretical chemistry*, 7, (Plenum Press, New York, 1977).
51. Tinland, B. *Theoret. Chim. Acta* 11, 452 (1968).
52. Ljunggren, S. & Wettermark, G. *Theoret. Chim. Acta* 19, 326 (1970).
53. Knop, J.-V. & Knop, L. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 71, 9 (1970).
54. Gropen, O. & Sep, H.-M. *Chem. Phys. Lett.* 11, 445 (1971).
55. Sieiro, C., Gonzales-Dias, P. & Smeyers, Y.-G. *J. Mol. Struct.* 24, 345 (1975).
56. Bally, T., Haselbach, E., Layiova, S., Marschner, F. & Rossi, M. *Helvet. Chim. Acta* 59, 486 (1976).
57. Del Bene, J. & Jaffe, H.-H. *J. Chem. Phys.* 48, 1807 (1968).
58. Del Bene, J. & Jaffe, H.-H. *J. Chem. Phys.* 48, 4050 (1968).
59. Del Bene, J. & Haffe, H.-H. *J. Chem. Phys.* 49, 1221 (1968).
60. Ridley, J. & Zener, M.-C. *Theoret. Chim. Acta* 32, 111 (1973).
61. Del Bene, J. & Jaffe, H.-H. *Theoret. Chim. Acta* 42, 223 (1976).
62. Dinur, U. & Honig, B. *J. Chem. Phys.* 72, 1817 (1980).
63. Hoffmann, H.-J. & Birner, P. *J. Mol. Struct.* 39, 145 (1977).

64. Kiss, A.-J. & Lukovits, I. *Chem. Phys. Lett.* 65, 169 (1979).
65. Huron, B., Malrieu, J.-P. & Rancurel, P. *J. Chem. Phys.* 58, 5745 (1973).
66. Evangelisti, S., Daudey, J.-P. & Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* 75, 91 (1983).
67. Buenker, R.-J. & Peyerimhoff, S.-D. *Theoret. Chim. Acta* 35, 33 (1974).
68. Germain, A. & Millie, P. *Chem. Phys.* 219, 265 (1997).
69. Del Re, G. *Theoret. Chim. Acta* 1, 188 (1963).
70. Marguet, S., Germain, A. & Millie, P. *Chem. Phys.* 208, 351 (1996).
71. Zehnacker, A., Lahmani, F., Germain, A. & Millie, P. *Chem. Phys.* 208, 243 (1996).
72. Castex, M., Morlais, M., Spiegelmann, F. & Malrieu, J.-P. *J. Chem. Phys.* 75, 5006 (1981).
73. Parr, R.-G. & Young, W. *原子・分子の密度汎関数法*. (シュプリンガーフェアラク, 東京, 1996).
74. 藤原毅夫., 石井靖. & 新井正男. 密度汎関数理論の新しい展開. *日本物理学会誌* 48, 446 (1993).
75. 寺倉清之. & 浜田典昭. バンド計算法の最近の発展(II). *固体物理* 20, 700 (1985).
76. Hohenberg, P. & Kohn, W. *Phys. Rev. B, Condensed Matter* 136, 865 (1964).
77. 藤永茂. *分子軌道法* (岩波, 1980).
78. Winer, B. & Trickey, S.-B. *Advances in Quantum Chemistry*. 35, (Academic Press, 1999).
79. Bauernschmitt, R. & Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 256, 454 (1996).
80. Gross, E.-K. & Kohn, W. *Advances in Quantum Chemistry*. 21, pp 255, (1990).
81. Runge, E. & Gross, E.-K. *Phys. Rev. Lett.* 52, 997 (1984).
82. Tozer, D. & Handy, N.-C. *J. Chem. Phys.* 109, 10180 (1998).

83. Joergensen, P. & Simons, J. *Second Quantization-based methods in quantum chemistry*. (Academic Press, New York, 1981).
84. Mcweeny, R. *Methods of molecular quantum mechanics*. (Academic Press, London, 1992).
85. Casida, M.-K. *Low-Lying Potential Energy Surfaces*. pp 199 (American Chemical Society, Washinton DC, 2002).
86. Hassler, P., Maitra, N.-T. & Burke, K. *J. Chem. Phys.* 117, 72 (2002).
87. Appel, H., Gross, E.-K. & Burke, K. *Phys. Rev. Lett.* 90, 90 (2003).
88. Grab, T., Kreibich, T. & Gross, E.-K. *Mol. Engineering* 7, 27 (1997).
89. 谷忠昭. *日化誌* 985 (1992).
90. Bauernschmitt, R., Hesser, M., Treutler, O. & Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 264, 573 (1997).
91. Wiberg, K.-B., Stratmann, R.-E. & Frisch, M.-J. *Chem. Phys. Lett.* 297, 60 (1998).
92. Wiberg, K.-B., de Oliveira, A.-E. & Trucks, G. *J. Phys. Chem. A* 106, 4192 (2002).
93. Stratmann, R.-E., Scuseria, G.-E. & Frisch, G.-E. *J. Chem. Phys.* 109, 8218 (1998).
94. Cai, Z.-L., Sendt, K. & Reimers, J.-R. *J. Chem. Phys.* 117, 5543 (2002).
95. Burcl, R., Amos, R.-D. & Handy, N.-C. *Chem. Phys. Lett.* 355, 8 (2002).
96. Burcl, R. & Handy, N.-C. *Chem. Phys. Lett.* 355, 8 (2002).
97. Tozer, D., Handy, N.-C. & Roos, B.-O. *Mol. Phys.* 97, 859 (1999).
98. Hirata, S. & Gordon, M.-H. *Chem. Phys. Lett.* 302, 375 (1999).
99. Glendening, E.-D. & Weinhold, F. Natural Resonance Theory I. *J. Comput. Chem.* 19, 593 (1998).
100. Glendening, E.-D. & Weinhold, F. Natural Resonance Theory II. *J. Comput. Chem.* 19, 610 (1998).
101. Glendening, E.-D., Badenhop, J.-K. & Weinhold, F. Natural

- Resonance Theory III. *J. Comput. Chem.* 19, 628 (1998).
102. Ghosh, B., Ghosh, D., Das Gupta, A. & Das, N.-K. *J. Indian Chem. Soc.* 70, 693 (1993).
103. *MOLCAS Version 5.4*, K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, M. P. Fulscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlstrom, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schutz, L. Seijo, L. Serrano-Andres, P. E. M. Siegbahn, J. Stalring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, Lund University, Sweden (2002).
104. Finley, J., Malmqvist, P.-A. & Roos, B.-O. *Chem. Phys. Lett.* 288, 299 (1998).
105. Pierloot, K., Dumez, B., Widmark, P.-O. & Roos, B.-O. *Theoret. Chim. Acta* 90, 87 (1985).
106. Widmark, P.-O., Malmqvist, P.-A. & Roos, B.-O. *Theoret. Chim. Acta* 77, 291 (1990).
107. Serrano-Andres, L. & Roos, B.-O. *Chem. Eur. J.* 3, 5 (1997).
108. Kaufmann, K., Baumeister, W. & Jungen, M. *J. Phys. B* 22, 2223 (1989).

本論文で用いた略語（アルファベット順）

合成化学関連

Alq3 : Aluminum tris(8-hydroxyquinoline)

TAPC : 1,1-bis[(4-(di-p-tolyl) aminophenyl)cyclohexane)

(Ir)(ppy)₃ : *fac* tris(2-phenylpyridine) iridium

BIPS : 1',3' -dihydrospiro(2*H*-1-benzopyran-2,2' -(2*H*)-indole)

SNO : Spironaphthooxazine

計算化学関連

CASSCF : Complete Active Space Self Consistent Field

CASPT : Complete Active Space Perturbation Theory

CCLR : Coupled Cluster Linear Response

CI : Configuration Interaction

CIS : Configuration Interaction Single

CNDO : Complete Neglect of Differential Overlap

CNDO/S : Complete Neglect of Differential Overlap/Spectra

CSF : Configuration State Function

CS-INDO-CIPSI : Conformation Spectra - Intermediate Neglect of Differential Overlap - Configuration Interaction perturbation Selected Iterations

DFT : Density Functional Theory

HF : Hartree-Fock

HMO : Hueckel Molecular Orbital

INDO : Intermediate Neglect of Differential Overlap

INDO/S : Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectra

LS-CASPT : Level Shift CASPT

MO : Molecular Orbital

MS-CASPT : Multi State CASPT

MCSCF : Multi Configuration Self Consistent Field

MRMP : Multi Reference Moeller–Plesset
NO : Natural Orbital
NRT : Natural Resonance Theory
PPP : Pariser Parr Pople
PPA : Polarization Propagator Approximation
RHF : Restricted Hartree–Fock
RPA : Random Phase Approximation
SCF : Self Consistent Field
SCRf : Self Consistent Reaction Field
SS–CASPT : Single State CASPT
SOPPA : Second Order Polarization Propagator Approximation
SDCI : Single and Double exciation Configuration Interaction
TRE : Topological Resonance Energy
TD–DFT:Time Dependent DFT
VB : Valence Bond
ZINDO Zener Intermediate Neglect of Differential Overlap

発表論文

主たる査読付き原著論文

1. Y. Tominaga, N. Yoshioka, S. Kataoka, Y. Shigemitsu, T. Hirota and K. Sasaki, "Synthesis of a luminescent compound: 8-dimethylaminopyridazino[4,5-*b*][2,2,3]cyclazine-1,4(2H,3H)-diones", *Heterocycles*, Vol.48, No.10, pp1985-1988, (1998). (第2章)
2. Y. Tominaga, N. Yoshioka, S. Kataoka, Y. Shigemitsu, T. Hirota and K. Sasaki, "Synthesis and chemiluminescence of 10-hydroxy- and 10-aminopyridazino[4,5-*b*]quinoline-1,4(2H,3H)-diones", *Heterocycles*, Vol.50, No.1, pp43-46, (1999). (第2章)
3. Y. Shigemitsu, H-J. Jensen, H. Koch and J. Oddershede, "Propagator Calculations of Electronic Spectra of Photochromic Spirooxazines", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 345, pp89-91, (2000). (第4章)
4. Y. Shigemitsu and Y. Tominaga, "Synthesis of 3-Methylthio-4-Aryl-3-Pyrroline-2,5-Diones and 3-Arylpyrrolidine-2,5-Diones by Reaction of Nitroketene Dithioacetal with Arylacetonitriles", *Heterocycles*, Vol. 55, No12, pp2257-2260 (2001) (第3章)
5. Y.Tominaga, Y.Shigemitsu and K.Sasaki, "Synthesis of Methylthiomaleimides for the Preparation of Pyridazines and Related Compounds", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol.39, 571 (2002). (第2章)
6. Y.Shigemitsu, M.Sugimoto, K.Komiya, S.Itonaga and Y.Tominaga, "Synthesis and electronic spectra of novel merocyanine dyes bearing a maleimide ring incorporated into the machine chains", *Dyes and Pigments*, Vol. 56, issue 2, pp167-179 (2003) (第2章)
7. Y. Tominaga, Y. Shigemitsu and S.Hirayama "Synthesis of New Thiopyrrocyranines incorporated Thiopyrano[2,3-*b*]indole Ring as the main Constituent", *Heterocycles*, Vol.57, Issue 12, pp2227-2230 (2002) (第2章)
8. Y. Tominaga, S. Itonaga, T. Kouno and Y. Shigemitsu, "Synthesis of Bis(7-Dimethylamino-1-Indoliziny)Methane Derivatives and Their

Oxidation: As an Oxidative Chromogenic Reagent in Clinical Analysis”,
Heterocycles Vol.55, No.8, pp1447-1450 (2001) (第2章)

その他査読付原著論文

1. K. Araki, T. Mutai, Y. Shigemitsu, M. Yamada, T. Nakahima, S. Kuroda and I. Shimao, “Synthesis and fluorescence properties of 2-2' bipyridines”, *Journal of Chemical Society, Perkin Trans.2*, 613, (1996).
2. F. Sato, Y. Shigemitsu, I. Okazaki, S. Yahiro, M. Fukue, S. Kozuru and H. Kashiwagi,
“Development of a New Density Functional Program for All-Electron Calculation of proteins”, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 63, No.1, 245, (1996).
3. M. Onishi, S. Kumagai, K. Asai, H. Kohno and Y. Shigemitsu,
“Electrochemical Influence of Tridentate Polypyrazolylborate Ligands: Synthesis and Electrochemistry of Bis (-polypyrazolylborato) ruthenium(II) Complexes”, *Chemistry Letters* No.2, 96, (2001).
4. Y. Tominaga, S. Tokada, S. Kohra and Y. Shigemitsu, “Synthesis and [3+2] Cycloaddition Reaction of 3-[(Trimethylsilylmethylamino)(methylthio)-methylene]heterocyclic Compounds”, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol. 38, pp1143-1151, (2001).
5. “Transition State Analysis on Regioselectivity in[2+2] photocycloaddition reactions of substituted 2-cyclohexenone with cycloalkenecarboxylates”, H.I. Omar, Y. Shigemitsu, T. Shino and K. Somekawa, *Tetrahedron* 59, 8099 (2003)

国際学会プロシーディング

- 1 Y. Shigemitsu, K. Komiya and Y. Tominaga, “Synthetic and theoretical MO study of new methine class of dyes: reaction of 4-methylthiomaleimides with *N,N*-dialkylanilines”, 4th Australia/Japan joint symposium on drug design and development, pp136, (1999)

2. Y. Shigemitsu and Y. Tominaga, "Synthesis of 3-aryl-4-methylthio-1*H*-pyrrole-2,5-diones and their conversion to pyridazines", 7th International Symposium on chemistry and pharmacology of pyridazines, pp7,(2000)
3. Y. Shigemitsu and Y. Tominaga, "Synthesis of merocyanine class of dyes bearing maleimide ring system incorporated into methine chains", 5th International symposium on functional π electron systems, pp5541 (2002)
4. Y. Shigemitsu and Y. Tominaga, "Theoretical MO Study on the Fluorescence Properties of Some Novel Arylmaleimides", Proceedings of International display manufacturing conference, pp759-760 (2003)

謝辞

本研究を進めるにあたり、新規機能性色素の合成全般にわたって懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました長崎大学環境科学部の富永義則教授に深く御礼申し上げます。

本論文をまとめるに際して、全般的なご指導をいただいた東京大学生産技術研究所荒木孝二教授に心より御礼申し上げます。論文の審査にあたり、量子化学全般に関して貴重なご意見とアドバイスをいただきました東京大学大学院工学系研究科平尾公彦教授、合成および物性に関して貴重なご意見とアドバイスをいただきました東京大学生産技術研究所溝部裕司教授、東京大学大学院新領域創成科学研究科和田猛助教授、東京大学生産技術研究所工藤一秋助教授に深謝いたします。

分極伝播演算子法の理論的背景および分子軌道計算プログラム DALTON の使用については、Jens Oddershede 教授 (University of Southern Denmark), Hans-Joergen Jensen 準教授 (University of Southern Denmark), Henrick Koch 準教授 (University of Southern Denmark) および Patrick Norman 博士 (University of Linköping, Sweden) の協力を、CS-INDO-CIPSI プログラムの移植および実行については平成 13 年度 STA フェローとして招聘した Michel Rajzmann 博士 (Universite de la Aix Marceille III, France) の協力を得ました。ここに記して感謝の意を表します。

スピロオキサジンの分子軌道計算 (第 4 章) は、平成 10 年度中小企業国際技術交流促進事業によるデンマーク滞在中 (1998.9-1999.2 : University of Southern Denmark) に、Danish Natural Science Research Council (Grant No. 9313314) の資金援助を受けて行われました。また、本研究を推進するにあたり (株) キヤノン (平成 13 年～) および (株) 資生堂理工学研究ファンド (平成 15 年) の資金援助を受けました。併せてここに記して感謝の意を表します。