

氏 名 平 田 聡

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第346号

学位授与の日付 平成10年9月30日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Development and application of analytical
derivative methods in ab initio crystal
orbital theory

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 平 田 文 男
教 授 岩 田 末 廣
助 教 授 加 藤 立 久
助 教 授 青 柳 睦
名 誉 教 今 村 詮 (広島大学)
田 隅 三 生 (埼玉大学)

論文内容の要旨

分子の構造決定や振動解析には、エネルギーの核座標に対する一次及び二次微分の値が必要である。現在、分子の計算においては、このような微分を正確かつ高速に評価する解析的な方法が開発され、実用に供されているが、一方、高分子を計算対象とする結晶軌道法においては、解析的微分法はほとんど全く開発されていない。出願者は、密度汎関数法及び二次摂動(MP2)法の各理論レベルの結晶軌道法における解析的一次微分、ハートリー・フォック(HF)法における解析的二次微分の表式を導き、プログラムの開発を行った。このプログラムを用いて、 π 電子共役・非共役炭化水素高分子(ポリエチレン・ポリアセチレン・ポリメチンイミン)及び一次元水素結合高分子(フッ化水素ポリマー)の構造決定や振動解析を行った。

第二章では、局所・非局所及びハイブリッド交換相関汎関数を利用することのできる密度汎関数結晶軌道プログラムを開発した。局所・非局所汎関数を用いた計算の場合に、計算時間を著しく短縮する方法として、電子密度の補助基底関数による展開を採用した。本プログラムをポリアセチレンの四種の幾何異性体に応用した。ポリアセチレンの結合交替座標に沿ったポテンシャル曲線を正しく算出するためには、厳密な交換積分を混合したハイブリッド汎関数を用いる必要があることを見出した。ハイブリッド汎関数である B3LYP 汎関数を用いることで、トランス-及びシス-ポリアセチレンの構造定数・紫外光電子スペクトルを定量的に再現することができた。また、B3LYP 汎関数は、ポリアセチレンの四種の幾何異性体の安定性の順序に関して、実験結果を再現した。

第三章では、密度汎関数結晶軌道法における解析的一次微分法の開発を行った。全エネルギーの並進周期に対する一次微分の表式中に二次元積分が現れることを見出した。この二次元積分はガウス定理によって三次元積分に変換することができることを証明し、Becke のファジーセル法を用いて容易に評価できることを示した。B3LYP ハイブリッド汎関数を用いて、トランス-及びシス-ポリアセチレンそしてアンチ-及びシン-ポリメチンイミンの構造定数・分子振動数を計算した。ポリアセチレンの計算振動数に関しては、電子相関の影響が大きい振動モードについても計算結果と実験結果の一致は良好であった。観測されているポリメチンイミンの構造・振動の帰属は未だ確立していないが、相対エネルギー及び計算振動数と実測振動数の比較から、この高分子がサンプル中でシン型をとっている可能性が強く示唆された。

第四章では、局所・非局所・ハイブリッド汎関数を用いて全トランス-ポリエチレンの振動解析を行った。ポリエチレンの構造定数・分子振動数は、用いる交換相関汎関数にはあまり依存しないことがわかった。6-31G*基底関数を用いた計算結果は、実測された構造定数・赤外ラマン活性モードの振動数と良好に一致した。局所汎関数を用いて計算したフォノン分散曲線・中性子非弾性散乱スペクトルは、実験結果を定量的に再現した。中性子非弾性散乱スペクトルの計算においては、デバイ-ワラー因子及びフォノンウィングの効果を検討した。

フッ化水素結晶は、強い水素結合で結びついた一次元ジグザグ鎖の集まりからなり、鎖間の相互作用は比較的弱い。第五章では、HF 法その他、非局所・ハイブリッド汎関数を用いて、ジグザグ型フッ化水素ポリマーの構造定数・分子振動数を計算した。十分大きな基

底関数(6-311++G**)を用い、長距離クーロン相互作用の補正として、多極子展開法を導入した。HF法がフッ化水素直鎖クラスターの構造定数・分子振動数などの鎖長変化を過小評価することがわかった。一方、密度汎関数法は鎖長変化の大きさをやや過大評価する傾向があるものの、実験結果をほぼ良好に再現した。この結果は、電子相関が水素結合の協同性に重要な役割を果たすことを示している。計算振動数に基づき、フッ化水素結晶の振り子振動の帰属を明確にした。

第六章では、HF結晶軌道法における解析的二次微分法の開発を行った。HFエネルギーの二次微分を解析的に計算するためには、結晶軌道係数の核座標に対する微分を計算する必要がある。このような微分を算出するために、出願者は無限系に対するcoupled perturbed Hartree-Fock (CPHF)方程式を導いた。この方程式に基づき、二電子積分の変換を行う従来のアルゴリズムと、このような変換を回避する無変換アルゴリズムの両方を用い、二つの独立なプログラムを作成した。いずれも、HFエネルギーの解析的一次微分を数値微分することによって力の定数を得る差分法に比べて、約二倍の計算効率の増加が得られ、HF結晶軌道法に基づく高分子の振動解析がより高速に実行できるようになった。無変換アルゴリズムは、従来のアルゴリズムと比較し、きわめて小さな記憶容量しか必要としないにもかかわらず、約1.3倍程度の計算時間で実行でき、実用上きわめて有効であることを確かめることができた。

二次の多体摂動論は「大きさについて無矛盾」な理論の中で密度汎関数法と並んで最も計算負荷が小さく、正確な電子相関エネルギーの約90%を再現するとされている。第七章では、結晶軌道法におけるMøller-Plesset分割に基づく二次摂動(MP2)エネルギーの解析的一次微分の表式を導き、プログラムを開発した。二電子積分及びその一次微分は、外部ディスクに保存する必要があるものの、二粒子密度行列を利用することによって、これらの積分の積分変換の回数を最小限に抑えるアルゴリズムを開発した。この方法をポリアセチレンの振動解析に応用し、MP2計算がHF計算における計算振動数と実測振動数の誤差を約70%減少させることを示した。

論文の審査結果の要旨

平田聡の博士論文は「Development and application of analytical derivative methods in ab initio crystal orbital theory(第一原理結晶軌道理論における解析的微分法の開発とその応用)」と題し、7章から構成されている。本論文の課題は、1方向に繰り返しのある無限鎖高分子系の電子構造を非経験的に第一原理から計算する結晶軌道理論を開発し、実際にポリアセチレン等の分子構造とその物性を解明することである。分子の構造決定や分子振動解析には、エネルギーの核座標に対する一次及び二次微分の値が必要である。現在、分子の計算においては、このような微分を正確かつ高速に評価する解析的な方法が開発され、実用に供されているが、本論文ではこの方法を、高分子を計算対象とする結晶軌道法でも可能にする方法を開発した。密度汎関数法及び二次摂動(MP2)法の各電子構造理論レベルの結晶軌道法における解析的一次微分、ハートリー・フォック(HF)法における解析的二次微分の表式を導き、プログラムの開発に成功した。

本研究の位置付けを論じる第一章に引き続き、第二章では、局所・非局所及びハイブリッド交換相関汎関数を用いた密度汎関数結晶軌道プログラムを開発した。電子密度の補助基底関数による展開を導入して計算時間を著しく短縮することに成功した。本プログラムをポリアセチレンの四種の幾何異性体に応用し、ポリアセチレンの結合交替座標に沿ったポテンシャル曲線を正しく算出するためには、厳密な交換積分を混合したハイブリッド汎関数(B3LYP)を用いる必要があることを見出した。四種のポリアセチレン幾何異性体の安定性順に関して、実験結果を再現する結果も得ている。

第三章では、密度汎関数結晶軌道法における解析的一次微分法の開発を行った。並進周期に対するエネルギー一次微分式中に二次元積分が現れることを見出し、この二次元積分はガウス定理によって三次元積分に変換することができることを証明し、その評価方法も開発した。B3LYP ハイブリッド汎関数を用いて、トランス-及びシス-ポリアセチレンそしてアンチ-及びシン-ポリメチンイミンの構造定数・分子振動数を計算した。ポリアセチレンの計算振動数に関しては、電子相関の影響が大きい振動モードについても計算結果と実験結果の一致は良好であった。ポリメチンイミンの振動スペクトルについて本計算結果と実測振動数の比較から、この高分子がサンプル中でシン型をとっている可能性が強く示唆された。

第四章では、局所・非局所・ハイブリッド汎関数を用いて全トランス-ポリエチレンの振動解析を行い、実測された構造定数・赤外ラマン活性モードの振動数と良好な一致を得た。さらに、光学的に不活性な ν_{10} の振動数も計算し、フォノン分散曲線・中性子非弾性散乱スペクトルを計算し、実験結果を定量的に再現した。フッ化水素結晶は、強い水素結合で結びついた一次元ジグザグ鎖(HF...HF)の集まりからなり、鎖間の相互作用は比較的弱い。

第五章では、HF法その他、非局所・ハイブリッド汎関数を用いて、ジグザグ型フッ化水素ポリマーの構造定数・分子振動数を計算した。分子内に大きな分極を持つため、長距離クーロン相互作用の補正として、多極子展開法を導入した。電子相関が水素結合の協同性に重要な役割を果たすことが明らかになった。

第六章では、HF結晶軌道法における解析的二次微分法の開発を行った。二次微分の計

算には、結晶軌道係数の核座標に対する微分が必要である。この微分算出のために、無限系に対する coupled perturbed Hartree-Fock 方程式を導き、現在の計算機事情にあった二つのアルゴリズムを提唱し、二つの独立なプログラムを作成した。いずれも、約二倍の計算効率の増加が得られ、HF 結晶軌道法に基づく高分子の振動解析がより高速に実行できるようになった。

第七章では、結晶軌道法における Møller-Plesset 分割に基づく二次摂動(MP2)エネルギーの解析的一次微分の表式を導き、プログラムを開発した。二粒子密度行列を利用することによって、これらの二電子積分の積分変換回数を最小限に抑えるアルゴリズムを開発した。この方法をポリアセチレンの振動解析に応用し、MP2 計算が HF 計算における計算振動数と実測振動数の誤差を約 70%減少させることを示した。以上のように、本論文は博士(理学)に値する。

平田は、一つの方向に周期性をもつ無限鎖高分子の電子エネルギーとその核配置に対する 1 次と 2 次の微係数を非経験的に計算するアルゴリズムを開発し、プログラムを作成した。電子相関を取り入れるために、いくつかの理論的困難を解決し、又、利用できる現存の計算機的能力を生かして計算を実行するために、アルゴリズムに工夫を積んでいる。さらに作成したプログラムを用いて、ポリアセチレン、ポリエチレン、ポリイミン、無限 HF 鎖の構造、分子振動を計算し、実験の解析に成功している。特に、2 次 Møller-Plesset 摂動エネルギーに対する微係数のアルゴリズム開発と実用プログラムの作成は、現在の分子軌道理論の一つの成果に数え上げられよう。これらの成果は理論化学の発展に大きく寄与するものであり、博士号の学位に十分に値するものである。学位論文は英文で書かれており、語学力も十分である。

また、口述試験、公開発表会での受け答えも的確であり、専門的素養の深さを示した。さらに、発表論文も、国際誌に既報の論文 2 報、1 報が印刷中、あと 2 報がすでに投稿されており、学位審査に直接関係しない既報論文 4 報と合わせて、十分な業績をあげている。