

氏 名 水上 涉

学位 (専攻分野) 博士 (理学)

学位記番号 総研大甲第 1407 号

学位授与の日付 平成 23 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Quantum chemistry of  $\pi$  conjugated systems through  
multireference theory

論文審査委員 主 査 教授 永瀬 茂  
准教授 柳井 毅  
教授 江原 正博  
准教授 米満 賢治  
教授 中野 晴之 九州大学

This thesis concerns the complex electronic structures of  $\pi$ -conjugated molecules with quantum chemical analysis. Here, the “complex” electronic structure means that it cannot be reduced into effective one-body problems. Several organic  $\pi$ -conjugated systems exhibit such formidable multireference electronic structures. This makes  $\pi$ -conjugated systems a treasure trove of intriguing phenomena, although they are one of the most basic and well-known systems in chemistry. It is thus challenging even now to theoretically and experimentally understand the complex electronic structures of  $\pi$ -conjugated systems. The author studied their properties theoretically, applying the state-of-the-art *ab initio* multireference methods to them. The thesis consists of the following four studies.

The purpose of the first study is to investigate and assess the fluorescence spectra of polyenes. The fluorescence spectroscopy is the representative experiment by which to detect first singlet states of polyenes. It is well known that the first excited states of polyenes cannot be observed by absorption spectroscopy and are called “dark states”. The dark state plays an important role in photosynthesis and has thus been intensively studied by many researchers. The author performed computational simulations of the fluorescence spectra based on *ab initio* electronic structure calculations on all-*trans*  $\alpha,\omega$ -diphenylpolyenes with polyene double bond number ( $N$ ) from 1 to 7. The observed spectra can be reproduced in a computationally efficient way by selecting effective C–C and C = C stretching modes for the constructions of 1D vibrational Hamiltonians. The electronic structure calculations were performed using multireference Møller–Plesset perturbation theory with complete active space configuration interaction reference functions. The results show excellent agreement with experimental spectra. He found that the observed strong single C = C band consists of two major degenerate vibrational C = C modes for the shorter diphenylpolyenes with  $N = 3$  and 5. Further, the relative intensities of the C–C stretching modes in the fluorescence spectra tend to be larger than those of the C = C stretching modes for the systems with  $N$  over 5.

In the next study, the author performed large-scale multireference calculations of polycarbenes, using the *ab initio* density matrix renormalization group (DMRG) method. Polycarbenes have been known as one of the most important organic magnetic molecules since a molecule with two carbene-sites marked the beginning of the design of very high-spin organic molecules. The object of this study is to examine the stability of high-spin states of long-chain polycarbenes. The author found that the energy differences between high-spin and low-spin states (spin-gaps) of polycarbenes decrease with increasing the number of carbene sites ( $n$ ). Furthermore, the striking discovery was that this size-dependency of the spin-gaps is significantly different from those yielded by single-reference methods. The wave function analysis shows that the low-spin states are beyond the classical spin picture, namely, much of multireference character, and thus are manifested as strongly correlated quantum states. In addition, he pointed out that the size dependence of the spin-gaps involves an odd-even oscillation, which cannot be explained by integer-spin Heisenberg models with a single magnetic-coupling constant. It should be noted that the largest size of the active space used in this work was CAS(46electrons, 46orbitals) with  $n = 5$ , which corresponds to  $6.8 \times 10^{25}$  determinant space and is regarded as one of the largest multireference calculations at this moment.

The last  $\pi$ -conjugated system investigated in this thesis was zigzag-edge graphene nanoribbons (ZGNRs). To examine the dependency of energy-gaps and edge-states of

ZGNRs on the width of armchair edge, the author performed *ab initio* DMRG calculations on a kind of the graphene molecules that can be viewed as two fused polyacenes and is called ZGNRs with “*width* = 2”. The natural orbital occupation numbers obtained from the calculations indicate that ZGNRs have polyradical ground electronic states like polyacenes. Additionally, the number of radical electrons increases with respect to the length of the zigzag edge (*length*) more rapidly than that known in polyacenes; Hachmann *et. al.* suggested that polyacene at least with *length*  $\approx$  14 has a tetraradical ground state, while this study the ZGNRs with *width* = 2 and *length* = 8 may have that .

Finally, the author presented an efficient approach to fully relativistic DFT calculations, combining the DKS method with the dual-level approach proposed by Nakajima and Hirao. This method has achieved 25 times speedup relative to high-level 4C-DFT methods in the large basis with small error. The dual-level method can be used for constructing an accurate relativistic quantum chemistry for larger-size molecules.

Through the research presented in this thesis, the importance and role of multireference electronic structures has been revealed in the three systems, deepening our understanding of  $\pi$ -conjugated molecules.

本論文では、ジフェニルポリエン、ポリカルベン、グラフェンを研究対象として、多参照量子化学理論により、一電子描像では理解できない複雑な電子構造を解明している。また、従来の限界を超える大規模な計算を実現することで、これらの共役有機分子の物性解明およびスペクトル解析に関わる新しい知見を与えている。

第1章では、研究の背景と目的が述べられて、共役有機分子の電子状態や量子化学計算手法の一般論に関する議論がなされている。

第2章では、ジフェニルポリエン直鎖（二重結合数  $N=1\sim 7$ ）の蛍光スペクトルに関する理論研究が記述されている。この分子系の一重項最低励起の  $2^1A_g$  状態（光学禁制）および光学活性な  $1^1B_u$  状態に対して、定量性の高い手法を用いて量子化学計算が行われている。 $2^1A_g$  状態は、多電子励起が関与する複雑な多参照（強相関）電子状態であるが、これを効率よく正確に記述する電子状態計算を実現している。また、振動波動関数とのカップリングによって引き起こされる蛍光現象の機構を効果的にモデル化し、その数値計算スキームを組み立てて、定量的な蛍光スペクトルのシミュレーションとその解析を行っている。これらの結果、 $N=1\sim 6$  で観測された実験スペクトルを非常によく再現することに成功し、ポリエン鎖長に対して、C-C と C=C の伸縮モードの相対強度が逆転する機構を理論的に解明している。

第3章では、有機分子でありながら磁気的な性質をもつ有機磁性体の基本モデルとなるポリカルベンのスピン状態に関する研究が述べられている。ポリカルベンの磁気的性質を詳細に解析するために、密度行列繰り込み群アルゴリズムによる厳密対角化法を用いて高精度かつ大規模な電子状態計算を実行することにより、スピン状態の特異的な性質を初めて明らかにしている。具体的には、高スピン状態と低スピン状態のエネルギー差が、カルベン中心の数が増加するにしたがって小さくなるということを見いだしている。これは、従来の密度汎関数法などによる理論解析の結果を覆す重要な発見である。これは、これまでとは比較にならないほどの多数の電子配置を取り扱うことで複雑な電子状態とスピン状態を精密かつ一般的に解析可能にしたことによる。また、スピン状態やその多体性に関する詳しい波動関数解析を行うことにより、発見の基本原則を説明している。

第4章では、グラフェンナノリボンのポリラジカル性に関する研究が述べられている。グラフェンナノリボンは、有限な長さや幅が与えるエッジの効果により、特異的な電子状態を持つことが知られている。本研究では、第一原理計算に基づく最大規模の多配置電子状態計算を密度行列繰り込み群法により実現し、詳細で信頼性の高い理論解析を行っている。また、グラフェンナノリボンの長さに対するスピンエネルギー差の依存性を求め、電子状態解析からラジカル指数を見積もっている。ポリアセンと比較すると、グラフェンナノリボンでは、ポリラジカル性はより短鎖で強く出現し、スピギャップも著しく小さいことを見いだしている。また、長さ8前後でテトララジカルになり、ラジカル電子は両エッジに局在化するという解析結果が示されている。長鎖リボンに現れる高度のラジカル状態は強い電子相関効果によるもので、広く用いられている密度汎関数法では誤った結果を与えることが指摘されている。

第5章では、相対論的量子化学計算を効率よく実行するための手法の開発が示されてい

る。相対論効果が顕著になる重原子を含む分子を精度高く取り扱うために、Dirac の相対論的方程式を解く四成分密度汎関数法の数値計算を高速化するアルゴリズムの開発を行っている。幾つかの重原子分子の結合長、調和振動数、解離エネルギーの計算に応用することにより、開発したアルゴリズムの性能および精度を実証している。

第6章では、全体の総括がされている。

本論文では、一体近似理論では理解できない $\pi$ 電子共役有機分子の複雑な電子状態を研究对象として、最先端の多参照分子理論を駆使することにより、複雑な電子状態とスピン状態および重要な化学的性質の理論的な解明に成功している。 $\pi$ 電子共役系の多参照電子構造の理解に対する新しい概念および知見を提供していることは高く評価でき、独創性の高い論文である。第2章と第3章の研究は、国際誌に二報の論文として発表されている。これらより、本論文は、博士（理学）の学位論文に値するものと認められる。