



TITLE:

The Analysis and Construction of Molecular Wave Functions Based on the Electron Pair Concept(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Nakatani, Kaho

CITATION:

Nakatani, Kaho. The Analysis and Construction of Molecular Wave Functions Based on the Electron Pair Concept. 京都大学, 2023, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2023-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k24634>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2023-09-01に公開

| | | | |
|--|--|----|------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 中谷佳萌 |
| 論文題目 | The Analysis and Construction of Molecular Wave Functions Based on the Electron Pair Concept (電子対概念に基づいた分子波動関数の解析と構築) | | |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>化学における結合概念は、多様な分子の物性や化学反応機構を体系的に整理して理解していく上で、欠くことのできない役割を果たしている。原子価結合 (VB) 理論は化学結合概念の基礎の一つであり、電子対に基づく結合の概念は、分子全体に非局在化された分子軌道 (MO) の概念と相補的な役割を果たしている。しかし元来の VB 法では波動関数の表現に必要な基底数が系の電子数に対して組み合わせ爆発的に増加し、波動関数の計算と解釈は直ちに困難になる。このような問題を回避し、精度と概念的な明瞭性を両立した有用な化学結合理論を確立することは、量子化学分野における重要な課題である。</p> <p>一般に化学結合の概念は曖昧さを含んでおり、その理解には幾つかの理論的方法が複合的に用いられてきた。計算効率の高い MO 法を用いて電子波動関数を計算した上で、適切な解析を通じて局所的な電子構造の情報を引き出すことができる。また MO に基づく大規模な配置間相互作用によって記述されてきた電子相関効果を、化学結合を表現する関数を基礎とすることで、化学的に見通しの良い、より簡単な試行波動関数によって記述できる方法も提案されている。</p> <p>本論文は、分子の電子波動関数に対する解析および構成的アプローチに関して、電子対の概念に基づいて分子の電子構造を記述し、結合性を中心とした化学的理解を抽出するための新しい方法を開発し、分子や化学反応系に適用した結果をまとめたものであり、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、MO法やVB法および波動関数の解析法が概観され、各方法の特徴や理論上の課題の指摘がなされている。</p> <p>第2章では、MOおよびVB波動関数の構造上の等価性に着目して前者を後者にマッピングする新しい方法が提案されている。同法では原子軌道基底で構成された行列式の各々を共鳴構造として定め、それらがMO波動関数において占める重みを数値的に評価する。共鳴構造の重みは非直交軌道の第二量子化形式に基づく粒子数演算子の積の期待値として定式化され、簡便に計算可能な密度行列に基づいた表式が導出されている。同法はホルムアミドの異性化反応やジアザジボレチジン異性体などの電子構造解析に適用されている。得られた数値結果は化学的直観ともよく合致し、原子価結合法による結果との良好な一致が得られている。そうした数値検証を通じて、化学結合や化学反応過程の理解に対して、提案する方法が有用であることが実証されている。</p> <p>第3章では、分子波動関数に内在する、局在スピンの相関に関する情報を引き出すための新しい方法論が提案されている。VB理論において、化学結合は局在した原子軌道間のスピン結合として表現されることから、局在スピンの相関は重要な意味を持つ。しかし、そうした情報を通常の量子化学計算から得ることは容易ではない。そこで非直交軌道の第二量子化形式に基づいてスピン相関を表現する演算子を構成し、その期待値を定量的に評価する方法を提案している。さらに局所的なスピン結合が一重項型と三種類の三重項型に分類されることを示し、各状態を分子波動関数から射影して取り出すための演算子を提出している。水素交換反応や分子内ラジカル環化反応、励起錯体形成反応など広範な化学反応系に対する量子化学計算を行って、局所的なスピン結合状態に対する射影演算子の期待値を評価している。その結果、局所的なスピン結</p> | | | |

合状態の変化は分子の結合形成および解離の過程とよく対応し、化学結合性をよく特徴づけることを見出している。

第4章では、電子対（ジェミナル）概念を基礎とした新しい型の試行波動関数を、ハイゼンベルグモデルすなわち古典的なVB理論の枠組みにおいて検討している。波動関数は単一のVB構造において、結合関数として一重項型に加えて三重項型スピン関数の寄与を含めることで構築されている。この波動関数では各結合関数におけるスピン関数間の結合を通じて高次のスピン状態が混入しうるため、スピン対称性が満足されない。その代わりに通常の単一VB構造だけでは記述することのできない共鳴原子価結合の寄与を部分的に取り込むことが期待される。スピン対称性の破れた安定な波動関数の存在は、対応する単一VB構造が不安定であることを意味している。上述の一般化された電子対表現に基づく波動関数を最適化するための変分方程式を導出し、自己無撞着場法に基づく数値解法を開発している。いくつかの炭化水素分子に対する数値検証の結果、ケクレ構造を描くことのできる化学種のVB構造には不安定性は見出されなかったのに対して、非ケクレ分子であるテトラメチレンメタンやテトラメチレンエタンなどに対しては一般化された電子対に基づく波動関数が大域的に安定であることを見出している。

第5章では、一般化されたジェミナルに基づく試行波動関数を非経験的電子状態理論の枠組みで定式化している。同法はこれまでに広く研究されてきた反対称化強直交ジェミナル積や一般化原子価結合法の拡張の一種と見なすことができ、コンパクトな試行波動関数の形状を保ちながらジェミナル間での電子的相互作用を部分的に取り込むことができる。この試行波動関数に対する変分方程式を導き、ジェミナルを表現する一電子軌道の最適化を含む数値計算スキームを開発している。4つの水素原子からなる系に対する数値検証から、提案する方法はエネルギーの点で一般化原子価結合法を改善することが示されている。スピン演算子の期待値の点で、試行波動関数はテストされた系において非制限ハートリー・フォック波動関数と類似している一方で、ジェミナルにおける電子相関効果の取り込みの分、それよりもやや低いエネルギーを与えた。こうした結果は提案した方法が静的な電子相関の記述に有効であることを示している。また同法ではスピン対称性に制限のない波動関数の変分計算を実行していることから、スピン混入の寄与があり、様々なスピン状態を示す解が得られることを述べている。

第6章では、溶液内におけるベンゼンのニトロ化反応をとりあげ、電子状態理論と分子性液体の統計力学理論の統合的方法に基づいて、反応過程における自由エネルギー変化と反応中間体の電子構造に対する溶媒和の影響を考察している。硫酸溶媒を分子レベルで露わに考慮した自由エネルギー面の計算から、溶液内と気相中ではエネルギー変化の様相が定性的にも異なることを指摘し、その背景にはベンゼンからニトロニウムイオンへの電子移動に伴う、溶媒和構造の大きな変化があることを見出している。さらにシグマ錯体中間体の価電子構造について、第2章において提出された方法を用いて共鳴理論の観点から解析を行い、メタ位の負電荷をオルトとパラ位の正電荷が取り囲んだイオン構造の割合が比較的高いことを指摘している。また溶媒和を受けた分子と気相中における分子の電子状態の比較から、一価カチオンであるシグマ錯体中間体の価電子構造は溶媒和によって大きく変化しないことを明らかにしている。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。