

Title	鉄フタロシアニンの基底電子配置に関する第一原理計算に基づく研究
Author(s)	市場, 友宏
Citation	
Issue Date	2019-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/16166
Rights	
Description	Supervisor:前園 涼, 先端科学技術研究科, 博士

鉄フタロシアニンの基底電子配置に関する第一原理計算に基づく研究

北陸先端科学技術大学院大学

市場 友宏

博士論文

鉄フタロシアニンの基底電子配置に関する第一原理計算に基づく研究

市場 友宏

主指導教員 前園 涼

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科 [情報科学]

2019年9月

概要

鉄フタロシアニンは、元来は青色顔料として普及した分子であるが [1]、光電池や触媒、ガスセンサー等と様々に応用されていることから機能性触媒と呼ばれている。また、近年では、鉄フタロシアニン分子結晶が強い磁気異方性をもつことや [2]、さらに分子を取り巻く環境の変化に対して鉄が異なる電子配置を取り、磁気容易化方向が変化することが報告されて以来 [3, 4]、スピントロニクスへの応用も期待されている [5, 4]。

これら多彩な物性を実現しているのは、鉄の $3d$ 軌道を占める電子の多体電子配置がエネルギー的に縮退していることである。しかしながら、多体電子配置のエネルギー準位のみならず、その基底電子配置すらも先行研究からは未だにコンセンサスが得られていない。さらに重篤なのは、最も簡素に理想化した、「対称性の高い孤立金属錯体の基底状態電子配置」についてできえも、第一原理諸手法はそれぞれ異なる理論予見を与えており [6, 7, 8, 9, 10]、半世紀もの間、決着のつかない難問にもつれ込んでいる。近年では、厳密なモデルの枠組みである配位子場理論の適用も登場し、如何なるパラメタ選定に対しても、多くの第一原理計算による予見を支持しないという、一見した矛盾をつきつけており、当該分野の研究を大きく阻害している [11]。

鉄フタロシアニンの電子状態は、その中心に位置する鉄の $3d$ 電子殻に対する電子の占有パターンにより特徴付けられる。そのうち、エネルギー基底電子状態は、スピン 3 重項状態であることが知られており [12]、なかでも注目すべき電子配置は $A_{2g}, B_{2g}, E_g(a), E_g(b)$ の 4 つに限定される。本研究では、これらのエネルギー準位を量子拡散モンテカルロ法 [18] により算定した。従来法の密度汎関数理論では、相関効果と呼ばれる量子力学特有の効果を、交換相関汎関数というフィッティング汎関数により近似的に取り扱うが、汎関数の種類に依存して予見傾向が大幅に変化することが信頼性の高い予見を行う上でネックになっている。一方、量子拡散モンテカルロ法では、基底電子配置に対する射影演算により、相関効果を厳密に取り扱うことができる。射影演算は、波動関数の振幅を厳密に変分最適化するもので、波動関数の節は計算対象とする電子配置の試行関数から予め与える必要があるが、これには、完全活性空間自己無撞着場法を用いる。量子拡散モンテカルロ法による励起状態の評価は前例の少ない新規的試みであるが、2004 年に Aspuru-Guzik らが無金属フタロシアニンの励起エネルギーを良く再現することを示している [13]。この論文では、単参照理論に属する制限開殻ハートリー・フォック法により初期試行関数を与えているが、本研究では、これを多参照理論に拡張した完全活性空間自己無撞着場法を用いることで予見信頼性を向上させる。完全活性空間自己無撞着場法には特定状態法と状態平均法と呼ばれる 2 つの方法があるが、Boubca らは、量子拡散モンテカルロ法の試行節としては後者によるものの方が適していることを示しており [14]、本研究でもこちらを用いる。上記の結果、基底電子配置以外のエネルギー準位に関しては、統計的誤差の範囲で結果が重なったため、エネルギー準位を同定することは出来なかったが、基底電子配置は A_{2g} と予見され、これは多くの第一原理計算の帰結を支持するものである [7, 6, 10]。

加えて、密度汎関数法が、交換相関汎関数の違いにより異なる基底電子配置予見を与え

ていることに注目し、具体的に、交換相関汎関数のどの要因が予見を決定づけるものかを、量子拡散モンテカルロ法との比較から調べた。Liaoらは、鉄ポルフィリンの電子配置のエネルギー準位を各種交換相関汎関数から調べており、交換効果の取り込みが予見を決定付けることを示している [15]。そこで、主に交換効果について様々なバリエーションを提供する、ミネソタ汎関数群からエネルギー準位の予見を行なった。その結果、交換効果を、相互作用の距離に応じて短距離交換と長距離交換とに分けたときには、長距離交換は予見にあまり効かないのに対し、短距離交換が量子拡散モンテカルロ法の結果を再現する上で重要であるという結論が得られた。

上記の議論から、第一原理計算からは A_{2g} 配置が基底電子配置であると結論付けられる。一方、第一原理計算とは、また異なるアプローチである、配位子場理論ベースの先行研究 [11] では、理論に含まれる任意パラメータが如何なる値をとる場合にも、 A_{2g} は基底電子配置として現れておらず、第一原理計算の結果と一見して齟齬を来している。一方、配位子場理論を用いた他の先行研究 [16] では、 A_{2g} は基底配置と成り得るとしている。これに対し、一般的に用いられるスーパーポジションモデル [17] と呼ばれる近似が、先の先行研究で課されていることが原因であることを突き止めた。スーパーポジションモデルとは、ざっといって、中心金属を囲むイオンの価電子が中心金属の電子配置に対する影響を制限することにより、理論中に含まれる任意パラメータの数を減らすことができる近似設定である。このモデルの想定するイオンの価電子軌道形状と、完全活性空間自己無撞着場法により算定されたものとの比較し、スーパーポジションモデルではイオンの価電子による寄与を十分に表現することができないことが A_{2g} 可能性排除の原因であることを見出し、これについて説明した。

目次

第1章	序論	1
1.1	問題の背景	1
1.1.1	鉄フタロシアニンとは	1
1.1.2	鉄フタロシアニンの電子状態	1
1.1.3	鉄フタロシアニンの基底配置; 何が問題となっているのか?	3
1.2	本研究の目的	5
1.2.1	本研究が取り扱う問題	5
1.2.2	本研究の方法	6
1.2.3	本論文の目的と構成	6
第2章	対象系の理論的記述	8
2.1	系の舞台設定と概念	8
2.1.1	3d 電子配置とフント則	8
2.1.2	結晶場分裂	9
2.1.3	高スピン状態と低スピン状態	9
2.1.4	平面四角形型分子のエナジティクス	9
2.2	電子配置と既約表現	10
2.2.1	対象操作と既約表現	11
2.2.2	空間軌道と電子配置の既約表現	12
2.2.3	電子状態のエネルギー縮退と既約表現	13
2.3	配位子場理論	13
2.3.1	概要	13
2.3.2	ハミルトニアン行列	14
2.3.3	弱い配位子場と強い配位子場	14
2.3.4	配位子場パラメータの算定方法	14
第3章	電子状態計算法	17
3.1	多体シュレディンガー方程式	17
3.2	変分原理	17
3.3	ハートリー・フォック法	18
3.3.1	理論の概要	18
3.3.2	電子相関効果	21

3.4	密度汎関数法の概略	22
3.4.1	ホーヘンベルク・コーンの定理	22
3.4.2	コーン・シャム法	24
3.4.3	交換相関汎関数	24
3.4.4	自己相互作用	25
3.4.5	ミネソタ汎関数	25
3.5	基底系の概要	26
3.6	量子モンテカルロ法の概略	27
3.6.1	変分モンテカルロ法の概略	27
3.6.2	変分モンテカルロ法によるパラメータ最適化	28
3.7	拡散モンテカルロ法の概要	29
3.7.1	伝搬形式とランダムウォーク	30
3.7.2	フェルミオン系の場合の実装; 固定節近似	31
3.7.3	ジャストロ・スレータ試行関数	32
3.7.4	ジャストロ因子のパラメータ最適化指針: 変分原理	34
3.7.5	電子-原子核カスプとカスプ補正スキーム	34
3.8	完全活性空間自己無撞着場法の概略	35
3.8.1	マルチデターミント展開	35
3.8.2	単参照と多参照	35
3.8.3	活性空間の指定	36
3.8.4	特定状態 CASSCF 法と状態平均 CASSCF 法	36
第 4 章	研究の方法	37
4.1	完全活性空間自己無撞着場法による試行関数の生成	38
4.1.1	CASSCF 試行関数の概要	38
4.1.2	計算対象とする電子配置の指定	38
4.1.3	分子構造の指定	38
4.1.4	初期推定軌道の準備	39
4.1.5	基底系の指定	40
4.1.6	収束条件	40
4.2	自作コンバータによる波動関数の変換	40
4.2.1	基底関数の変換	40
4.2.2	多行列式波動関数の変換	41
4.3	量子モンテカルロ計算	41
4.3.1	ジャストロ因子の変分最適化	41
4.3.2	刻み時間誤差の外挿推定	42
4.3.3	配位数制御誤差	42
4.4	密度汎関数法の計算方法	42

第5章	結果	44
5.1	量子拡散モンテカルロ計算の結果	44
5.2	ジオメトリ共通化による影響	45
5.3	密度汎関数法の予見不定性	46
第6章	考察	48
6.1	密度汎関数法の予見傾向	48
6.1.1	密度汎関数法による相対エネルギーの過小評価	48
6.1.2	短距離交換による「N字型」予見の理由	48
6.1.3	実験との対応	49
6.2	配位子場理論に基づくモデルとの齟齬	50
6.2.1	第一原理計算か配位子場理論か?	50
6.2.2	配位子場理論とスーパーポジションモデル	51
6.2.3	A_{2g} 基底電子状態の可能性排除の理由	51
第7章	結論	53

第1章 序論

1.1 問題の背景

1.1.1 鉄フタロシアニンとは

鉄フタロシアニンは、フタロイミド合成過程の事故によって生じた青緑色の不純物として、1928年に Scottish Dyes 社に発見された。Dandridge らはこれを試験し、高い安定性をもつ顔料であることを見出した [1]。鉄フタロシアニンは、着色性・安定性・生産コストという面で優れていたこと、当時の市場で青色色素として決定的なものを欠いていたことから、新たな色材として広く普及し、発見から 80 年以上過ぎた現在に至っても青色染料として利用されている [25]。これに加えて、鉄フタロシアニンをはじめとする遷移金属フタロシアニンは、光電池、触媒、ガスセンサー等に应用されていることから、機能性触媒と呼ばれている。最近では、鉄フタロシアニンが単分子として強い磁気異方性をもつことや [2]、さらに分子を取り巻く環境の変化に対して、鉄が異なる電子配置をとり、磁気容易化方向が変化することが報告されていることから [3, 4]、スピントロニクスの方面への応用も期待されている [5, 4]。

1.1.2 鉄フタロシアニンの電子状態

鉄フタロシアニンの電氣的・磁氣的性質は鉄の電子配置により特徴付けられることから、電子配置に関連した研究が精力的に行われてきた。スピン多重度に関しては、当初、平均有効磁気モーメントが $S = 1$ と $S = 2$ にあるという報告 [26] がなされた。Dale ら [12] は、1.25 K から 300 K の温度域で β 相の磁気感受率の測定を行い、25 K では有効磁気モーメントが $S = 1$ と $S = 2$ 中間の値をとるが、1.25 K から 20 K の温度域では、温度に関係なく $S = 1$ をとることを示した。以降、スピン状態については、基底配置で三重項状態であるとのコンセンサスが確立した。スピン三重項の制限下において、 $3d$ 電子配置の可能性は図 1.2 に示す A_{2g} , B_{2g} , $E_g(a)$, $E_g(b)$ の 4 つに限定される。一方、これらの中で、どの電子配置が基底配置であるかということに関しては、未だコンセンサスは得られていない。

実験的には、主に分子結晶中の鉄フタロシアニンが測定の対象となっている。フタロシアニンの結晶構造には、積層角 ϕ の違いにより、最安定構造の β 相 ($\phi = 44.8^\circ$)、準安定構造の α 相 ($\phi = 26.5^\circ$) が存在する [14]。2000 年代以前には、専ら最安定結晶である β 相を対象に研究が行われていた。 β 相は 1 K まで常磁性であるのに対し、図 1.3 に示すよ

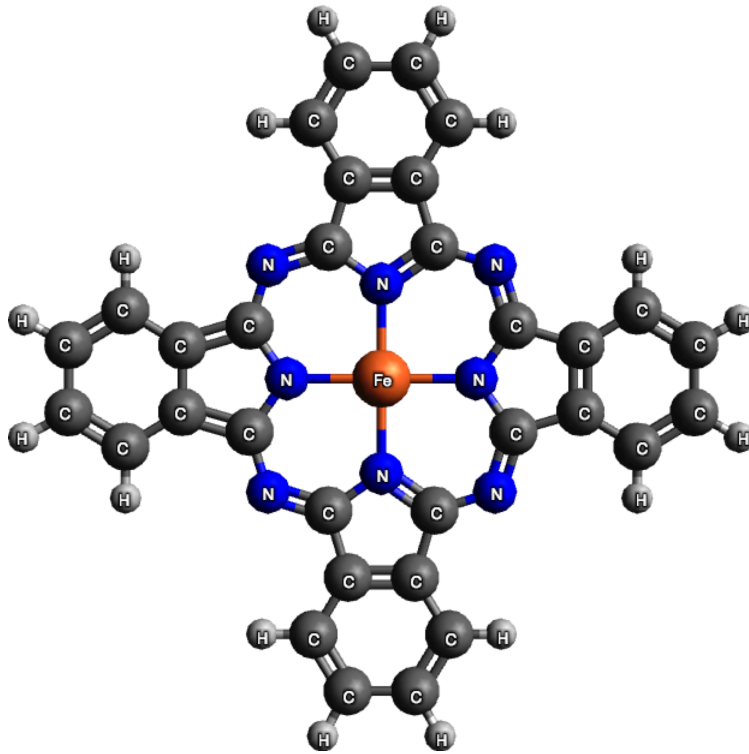
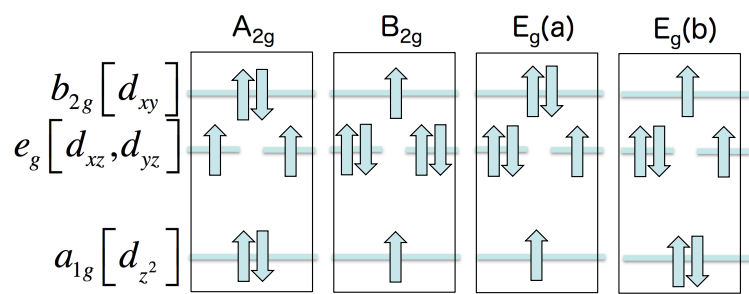


図 1.1: 鉄フタロシアニンの分子構造。中央の鉄イオンが4回対称の環境中で四配位を構成している。



4つの可能性のうち、どれが実現されているか？

図 1.2: 鉄フタロシアニンの三重項状態の図。 d 軌道は5つであるが、 $d_{x^2-y^2}$ ではその電子分布が最近接窒素の向きに分布することで、他の電子配置と較べて静電的に不安定化することから、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道への占有を考慮しない場合、三重項状態は上記の4つに限定される。

うに、 α 相はキュリー温度 5.6 K 以下で常磁性から強磁性に転移することが知られている [27, 28]。この報告以降、磁性への興味から、 α 相の研究が活発になり、その後の研究より自発磁化は分子面方向を向くという磁気異方性をもつことが新たに明らかになった [29, 4]。電子配置に関して、実験からは一貫して $E_g(a)$ が基底配置であると結論付けられているが [2, 29, 5]、電子励起スペクトルの実験データに基づく配位子場理論による解析では $E_g(b)$ が一貫して基底配置と予見されている [16, 11, 4]。

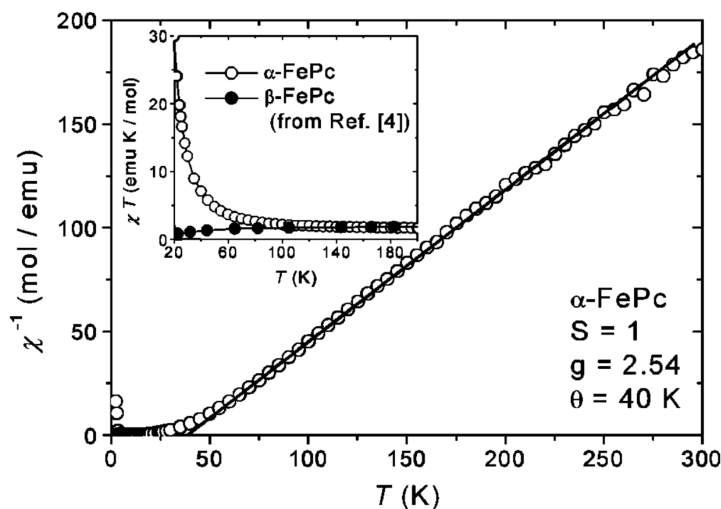


図 1.3: 鉄フタロシアニンの β 結晶と α 結晶の磁化率の温度依存性に対する実験データ。文献 [30] の図 3 より引用したもの。 β, α 結晶共に、キュリー・ワイスの法則に従い、磁化率は 50 K 付近まで直線的に減少しているが、それ以下の温度では、 β 結晶の場合には、磁化率は 1 K まで緩やかに減少していくのに対し、 α 結晶の場合には約 10 K 以下で強磁性となることが見て取れる。

実験的環境が電子状態に影響をあたえる要因として、 α 相、 β 相の夫々における錯体間相互作用 [6, 32] や、スピン軌道相互作用 [33, 4] といった、より複雑な要因が議論されている。しかしながら、純粋な孤立錯体を与える電子状態を出発点に議論を行うのが自然である。この考えに沿って、高対称性を保った孤立錯体の基底状態電子配置に関する一連の密度汎関数法による計算が盛んに行われてきた。この範囲内で、スピン軌道相互作用なども考慮しない範囲でも、以下に述べるように、これまでの先行研究は既に互いに予見齟齬を来している。そこで、本研究でも、以降、考察対象を、孤立系に限定した基底状態配置の同定に絞る。

1.1.3 鉄フタロシアニンの基底配置；何が問題となっているのか？

孤立系の電子配置に対する理論的アプローチとして、§ 3.4 で述べる密度汎関数法がよく適用されている。図 1.1.3 に示すように、先行研究では A_{2g} 電子配置が基底状態として予

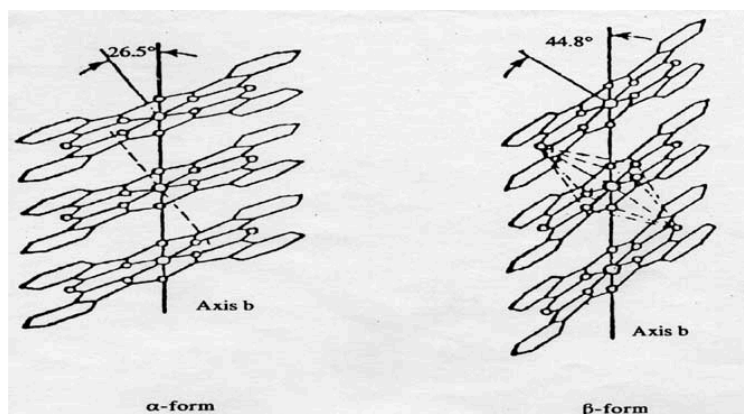


図 1.4: 鉄フタロシアニン結晶で実現する積層構造である β 相と α 相とを図示したもの。文献 [31] より引用。

見される傾向を見て取ることができるが [7, 8, 6]、交換相関汎関数や基底系の違いといった計算条件の違いから予見は定まっていない [33, 9, 8]。本研究でも交換相関汎関数を変えて各電子状態について計算を行なったが、同様に、主として A_{2g} を基底配置と予見する傾向が見て取れるもの交換相関汎関数といった計算条件に依拠して予見は定まらない。具体的に述べると、まず、LDA+ U 計算 ($U=0.0-0.4$ eV) では、一貫して $E_g(a)$ が基底配置として得られるが、調整パラメータである U が大きくなるにつれ、第一励起配置の A_{2g} が相対的に安定化した (図 5.2)。またミネソタ汎関数での DFT 計算では、 A_{2g} 、または、 B_{2g} 、または、 $E_g(a)$ が基底配置と予見されている (図 5.2)。総じて、これら密度汎関数法予見は、交換相関汎関数に依存するようみえる。

表 1.1: 先行研究で報告されている密度汎関数法による基底電子状態予見をまとめた表。基底系や交換相関汎関数といった計算条件については、§ 3.4 で詳しく説明するが、これらの差異から予見齟齬が生じていることを見て取ることができる。

基底系	交換相関汎関数	基底電子配置
STO	GGA	A_{2g} [7]
6-31(d)	B3LYP	A_{2g} [10]
film-FLAPW	GGA	A_{2g} [6]
各種ガウス基底	B3LYP, M06, PBE, PBEh	A_{2g} or B_{2g} [8]
DZP	GGA	$E_g(a)$ [9]

このような交換相関汎関数に依存した予見齟齬は、鉄ポルフィリン類の電子配置に対する、各交換相関汎関数からの予見傾向を網羅的に調べた先行研究でも同様に確認されている [15]。§ 3.4.5 で述べる交換効果の取り込みの差異や § 3.3.2 で述べる静的相関といった

量子力学特有の効果の取り込みに応じて、予見傾向が大きく異なることが示されている [15]。計算条件に依拠した上記の予見傾向は、例えば交換相関汎関数 τ -HCTH は鉄ポルフィリンの高スピン状態のエネルギーを過小評価 [15] するのに対し、コバルトポルフィリンのこうスピン状態では逆にエネルギーを過大評価 [34] するといったように、対象系に依拠して予見傾向は変化し、このこともまた当該系に類する物質群での密度汎関数法による信頼性の高い予見を難しくしている。

一方、第一原理計算とは相補的な理論アプローチとして、配位子場モデルがある [16, 11, 4]。孤立系の D_{4h} 対称性を仮定して得られたモデルでは、 α 相を想定したパラメタ選定に対して、一貫して $E_g(b)$ が基底配置として得られている [11, 4]¹。元来の配位子場モデルでは、パラメタ自由度は3で、これらの調整如何によっては、第一原理計算が予見する A_{2g} 基底配置も可能性として許される [16]。結晶場パラメタと分子構造との対応を調べ易くする目的で、結晶場パラメタの数を2に減ずる更なる近似を施した superposition モデル [17] が当該系に適用されている [11]。そこでは、いかなる配位子場パラメタに対しても、 A_{2g} は基底配置として現れない。このことは、DFTで A_{2g} を基底配置と予見する傾向と一見して齟齬を来している。

1.2 本研究の目的

1.2.1 本研究が取り扱う問題

本研究では、第一原理計算の予見 (A_{2g} 基底配置) とスーパーポジション模型による予見 [11] との齟齬に注目する。本研究では、次の小節で説明する、量子拡散モンテカルロ法という、従来法よりも予見信頼性の高い手法を用いたところ、 A_{2g} が基底配置であるという予見が得られ、これは密度汎関数法による予見傾向を支持している。一方、模型計算である、スーパーポジション模型からは、 A_{2g} が基底配置であるという可能性は排除されてしまうというのが、先ほどの齟齬の内容である。これについては、「最近接配位子のみでの記述」に代表される、スーパーポジション模型で置かれた仮定の妥当性について考え、分子軌道の形状に着目した議論からこれを説明した。

密度汎関数法は、交換相関汎関数に依存して全く異なる予見を与えているが、此の原因を考えるのも興味深い。そこで、本研究では、各種交換相関汎関数の密度汎関数法の予見結果を参照標準とする量子拡散モンテカルロ法のものと比較することで、その予見傾向を調べる。問題は、どの交換相関汎関数を対象とするかということである。これに対して、鉄フタロシアニンと類似する鉄錯体である鉄ポルフィリンを対象に各種交換相関汎関数から電子配置のエネルギー準位を調べた先行研究では、GGA、meta-GGA といった相関効

¹尚、第一励起状態は B_{2g} で [11, 4]、さらに、スピン軌道相互作用を考慮した際には、これら2つの混合配置が基底配置として得られる。磁気的性質に関して、 $E_g(b)$ が軸磁気異方性、 B_{2g} が平面磁気異方性をもち、混合配置では、 $E_g(b)$ が支配的な電子配置となっているにも拘らず、平面磁気異方性をもつことが示されている [4]。

果の取り扱いの違いに対して予見にあまり差はみられなかったものの、一方、交換効果の取り扱いでは、予見が大きく異なることが示されている。したがって、本研究では主に交換効果の取り扱いの異なる交換相関汎関数を比較したいが、この目的に適した汎関数群としてミネソタ汎関数シリーズが挙げられる。よって、本研究ではこれら一連の汎関数を上記計算に用いる。その結果、交換効果は予見傾向を決定づける要因であることが分かり、特に、交換効果を相互作用の距離に応じて分類したときには短距離のものがとりわけ良く効いているという帰結が得られた。

1.2.2 本研究の方法

鉄フタロシアニンの電子配置予見では、交換相関汎関数に依存してその傾向が大きく異なっている。本研究では、量子拡散モンテカルロ法から、交換相関汎関数無しで基底電子配置、および、電子配置間の相対エネルギーを予見する。量子拡散モンテカルロ法は、変分原理に基づき、波動関数の振幅を最適化する手法であり、最も予見信頼性の高い手法の一つである。量子拡散モンテカルロ法には、入力として、他の手法より得られた波動関数が必要であり、これには密度汎関数法が一般的に用いられている。しかしながら、密度汎関数法には、波動関数を基底電子配置に対応するスレータ行列式のみで表現するため、エネルギー的に近接した電子配置間の相互作用である静的相関をうまく取り込むこと困難であるという問題がある。例えば、典型的な6配位鉄である $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ に対して、各種交換相関汎関数から2つのスピン状態間のエネルギー差を調べた仕事でも、静的相関の寄与が大きいことに起因して実験値を再現することはできていない[35]。静的相関の強い系では、上記の交換相関汎関数から得られた試行関数から、量子拡散モンテカルロ法に持ち込んだときにも、依然として信頼性の高い予見を行うことが困難であるということが知られている。静的相関を取り込むための有効な手段は、エネルギー的に近接している複数の電子配置に対応するスレータ行列式から成る波動関数を考えることである。これには完全活性空間自己無撞着場法(CASSCF法)や多参照配置間相互作用法を用いることができる。本研究では、CASSCF法から鉄フタロシアニンの4つの三重項状態 $A_{2g}, B_{2g}, E_g(a), E_g(b)$ のそれぞれに対し、関数形としても静的相関が取り込まれている、複数の電子配置に対応するスレータ行列式より構成される試行関数から量子拡散モンテカルロ計算を行うことで、信頼性の高いエネルギー予見を行う。

1.2.3 本論文の目的と構成

本論文は以下のように構成される。まず、§2では対象系の記述を行う。ここでは、分子構造の対称性に関連する物理と密接に係る群論について説明し、このとき A_{2g} や $E_g(a)$ といった電子配置の分類について導入する。また、対称性に関連した物理理論である配位子場理論についてもここで説明する。§3では、密度汎関数法や量子モンテカルロ法といった本研究で用いる一連の電子状態計算手法について説明する。§4では、本研究

における計算手続きや計算条件等について説明する。§ 5では、上記の計算結果を示し、§ 6で此等の結果について考察を展開する。そして、最後の§ 7で本論文を総括する。

第2章 対象系の理論的記述

この章では、電子配置間の相対的な安定性について述べる。まず、これを大枠で捉える上で重要な概念であるフント則と結晶場分裂について説明し、それらの大小関係により、電子配置のスピンの状態がどのように決まるかを説明する。次に、これまで電子配置を識別するために用いてきた A_{2g} や $E_g(a)$ といった既約表現と呼ばれるものが、点群と呼ばれる数学的な操作の変換性を取り扱う理論により導入されることを述べ、既約表現による分類が物理とどのように関係するかについて述べる。さらに、比較する先行研究で用いられている、各電子配置のエネルギー的安定性を配位子場パラメータにより表現した理論である、配位子場理論について説明する。

2.1 系の舞台設定と概念

遷移金属錯体の電子配置を大枠で捉えるためには、フントの規則と結晶場分裂という2つの概念を押さえておく必要がある。フント則は各電子のスピンの揃った状態が安定とし、一方、結晶場分裂では、スピンよりも電子がどの空間軌道に入るかということが優先され、一つの空間軌道にスピンの反並行で対で入ることとなり、結果的にスピンの揃わない状態を安定化する。この節では、まずは上記2つの概念について詳細に説明し、その結果、電子配置のスピンの状態がどのように決まるかについて述べる。また此のときに、低スピン状態や高スピン状態、中間スピン状態といった概念についても説明する。

2.1.1 3d 電子配置とフント則

電子が原子核の周囲に束縛されているとき、第一近似として、一つの電子が受けるポテンシャルを、中心力ポテンシャル $1/r$ とみなすことができる。中心力場中での電子軌道は、次の4つの量子数で区別することができる:

$$\text{主量子数 } n : 1, 2, 3, \dots \quad (2.1)$$

$$\text{方位量子数 } l : 0(s), 1(p), 2(d), \dots, n-1 \quad (2.2)$$

$$\text{磁気量子数 } m : -l, -l+1, -l+2, \dots, +l \quad (2.3)$$

$$\text{スピン量子数 } s : -1/2, +1/2 \quad (2.4)$$

此等の電子軌道では、 n と l とが共に等しい空間軌道は対応する磁気量子数 m の数に応じてエネルギー的に縮退する。したがって、各電子軌道は量子数 n と l の組み合わせとして、一般的に $2s$ や $4p$ のように区別される。本研究で注目している、鉄の $3d$ 軌道において、その空間軌道は $m = 0, \pm 1, \pm 2$ の 5 つである (図 2.2)。電子間相互作用を考慮すると、上記の縮退は解け、この時のエネルギー準位は大方としてフント則と呼ばれる経験則に従うことが知られている。この規則に従えば、各電子のスピンの方向がより揃っている電子配置がより安定となる。したがって、基底電子配置は、スピンの最もよく揃っている状態ということとなるが、これは各電子のスピンの和 $S = s_1 + s_1 + \dots + s_N$ の絶対値を最大化する状態であると言い換えることができる。

2.1.2 結晶場分裂

錯体中金属では、その電子軌道は、孤立分子の場合と同様に金属周囲に局所化しており、そのため周囲のイオンの影響は孤立分子の場合に対する摂動として捉えることができる。周囲のイオンは、中心金属の価電子軌道を静電的に不安定化するように作用する。この影響により、孤立分子ではエネルギー的に縮退していた各価電子軌道はエネルギー的に分裂することになる。これを結晶場分裂という。

2.1.3 高スピン状態と低スピン状態

$3d$ 電子配置のスピンの状態は、 $3d$ 電子間の相互作用と配位子場寄与との大小関係により決まる。前者が勝るときには、フント則より、スピンの和が最も大きな状態が最安定となる。一方、配位子場寄与が勝る場合には、配位子場寄与からより安定化した空間軌道を電子が閉殻で占有し、スピン和の小さい状態が最安定となる。ここで、前者の状態を高スピン状態、後者の状態を低スピン状態という。鉄フタロシアニンの場合には、 $3d$ 殻に 6 つ電子が入るため、取り得るスピン状態は 1 重項状態 ($S = 1$)、3 重項状態 ($S = 3$)、5 重項状態 ($S = 5$) の 3 つであるが、その内、基底電子状態は 3 重項状態としてコンセンサスが得られていた。このような中間スピン状態では、 $3d$ 電子間の相互作用と配位子場寄与とを共によく評価する必要があるため、基底電子配置の同定はとりわけ難しい問題となる。

2.1.4 平面四角形型分子のエナジティクス

鉄フタロシアニンの基底電子配置の同定が困難であるのは、鉄フタロシアニンのような平面四角形分子では、 $3d$ 軌道のエネルギー準位構造が比較的複雑なものになるためである。対比として、まずは、 $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$ や $[\text{Fe}(\text{NCH})_6]^{2+}$ に代表される、八面体型錯体のエネルギー準位と基底電子配置について考える。遷移金属錯体において、結晶場理論の枠組みでは、電子軌道のエネルギー準位構造は中心金属を取り囲むイオンの作る場の対称性から特徴付けられる。八面体型錯体では、 d 軌道は相対的に安定な準位 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} と不安

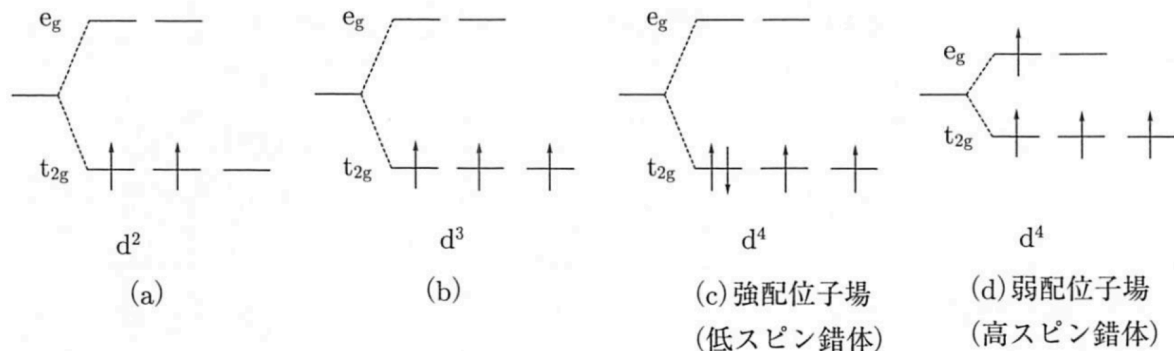


図 2.1: 八面体対称性での、 d 軌道の電子配置を図示したもの。(a) 及び (b) は、フント則に従い、エネルギー準位の低い軌道から電子がスピン方向を平行にして占有していく様子を表している。また、(c) 及び (d) は、(b) から更に電子を足した時に可能性のある 2 つの電子配置である、低スピン状態と高スピン状態をそれぞれ図示したものである。図は友田著「基礎量子化学」の図 4.22 より引用したものである。

定な d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ の 2 つの準位へと分裂する。Fe(II) イオンは 6 つの価電子をもち、これらが d 軌道をどのように占有するかで電子配置は決まるが、八面体型錯体の場合、電子配置はスピン一重項状態かスピン三重項状態のいずれかが基底配置となるのが一般的である。まず、スピン一重項状態の場合には、安定な軌道 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} が閉殻で占有される電子配置が基底電子配置となる。また、スピン三重項状態では、比較的安定な軌道から不安定な軌道へと電子が一つ移ることになるが、フントの第二規則「占有軌道の磁気量子数和の絶対値が大きい電子配置がより安定」を勘案すると、スピン一重項状態から $d_{xy}(m=0)$ から $d_{x^2-y^2}$ へと電子を移動させてできる電子配置が最安定となる。一方、平面四角形分子の場合、 d_z^2 が大きく安定化し、また d_{xz}, d_{yz} も僅かに安定化することで、 d 軌道はエネルギー的に擬縮退した 4 つの軌道 d_{z^2} , d_{xz}, d_{yz} , d_{xy} と相対的に不安定な $d_{x^2-y^2}$ とに大別される。このような場合、それぞれのスピン状態の中で、複数の電子配置がエネルギー的に近接することとなり、そのため基底電子配置の同定が難しくなる。

2.2 電子配置と既約表現

電子軌道や電子配置をはじめとする分子周囲に作られる場は、分子構造を不変に保つような回転操作に対して対称性をもつことが知られている。これまでの記述で、電子配置を A_{2g} や E_g といった記号を用いて区別してきたが、これらは既約表現と呼ばれ、場の対称性を表すものである。この節では、まず既約表現について導入する。次に、平面四角形型錯体の場合に、各 $3d$ 軌道がどの既約表現に属するかについて述べ、これより前出の各電子配置の既約表現を導出する。最後に、前節で述べたように、同じ既約表現に属する価電子軌道が同じ既約表現に属する理由について説明し、次の配位子場理論に関する節の導

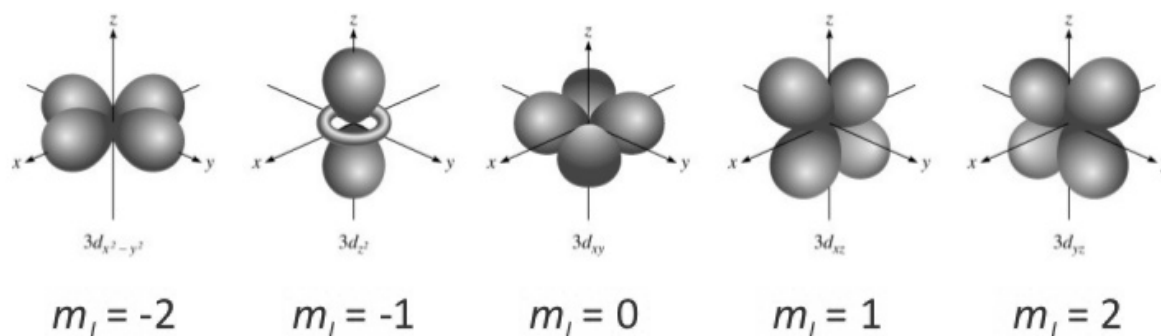


図 2.2: 各磁気量子数の 3d 電子軌道の軌道形状の図。

<http://www.slideshare.net/RioCaal/chem-1st-1t> より引用。

入とする。

2.2.1 対象操作と既約表現

遷移金属錯体は、比較的対称性の高い構造をとる。このような構造に対し、という変換の前後で構造全体を自分自身に重ね合わせるような幾つかの回転対称操作を考えることができる。このような回転操作からなる群は点群と呼ばれ、配位子場は対応する点群より区別することができる。ここで、空間軌道をはじめとする場の対称変換について考える。場を基底関数展開すれば、場の対象変換を基底関数に対するものに置き換えることができ、線形操作のアナロジーから対称操作を行列演算として表すことができる。この行列のことを表現行列という。対称操作の行列表現としては基底系の取り方に付随して無数の組み合わせがあるが、ブロック対角化すれば一意に決まる。一方、基底関数系の選択に関しては依然として自由度が残る。

各既約表現のブロック対角化行列は共通の基底系をもち、各基底は各対称操作に対して位相がどのように変わるか、どの基底と交換するかということから区別できる。このような各基底の変換性は既約表現として表現され、これらはマリケンの記号により記述されるのが一般的である。既約表現は、ある対称操作に対し、基底関数が交換するかどうかで大別できる。如何なる対称操作に対しても基底が交換しないものを A or B 、2(3)つの基底が交換されるものを $E(T)$ と記述する。交換する基底の数を既約表現の次元といい、一次の既約表現は各対象操作に対する位相の変化からさらに細分化され表現され、既約表現のアルファベット A/B や添え字を用いて区別される。

2.2.2 空間軌道と電子配置の既約表現

空間軌道は、系のもつ対称性に対し、ある既約表現の基底となっている。ここで、例えば、ある空間軌道がある既約表現 Γ の基底であるとき、この空間軌道は既約表現 Γ に従うという。また、このような空間軌道に対する電子占有状態である電子配置も、ある既約表現に従うことになるが、このとき電子配置の既約表現は、占有軌道の既約表現の直積として与えられる。このとき、積の順序で既約表現が変わるのは不合理であるため、対象操作から成る群は必ず可換群である。また、同じ空間軌道の積は、対象操作に対して不変、つまり全対称表現従うため、電子配置の既約表現には関係しない。つまり、電子配置の既約表現は、開殻軌道の既約表現の直積として得られる。以後の記述では、空間軌道の既約表現を小文字のアルファベット、電子配置のものを大文字で書くことにする。

実際に、FePc の場合で各電子配置の既約表現を調べてみる。静的ヤーンテラー効果等による分子構造の歪みを見捨てる、完全な正方形型構造、すなわち、 D_{4h} 対称性を仮定するならば、各 $3d$ 軌道は既約表現と次のように対応付けられる: $[d_{xy} : b_{2g}]$, $[d_{yz,xz} : e_g]$, $[d_{z^2} : a_{1g}]$, $[d_{x^2-y^2} : b_{1g}]$. 既約表現間の直積は、対称性ごとに纏められた直積表を利用して算定することができる。 D_{4h} 対称性の積表を図 2.1 に示すが、これより各三重項状態の既約表現はそれぞれ次のように得られる:

$$(d_{z^2})^2 (d_{xz,yz})^2 (d_{xy})^2 = (a_{1g})^2 (e_g)^2 (b_{2g})^2 = A_{1g} \text{ or } A_{2g} \text{ or } B_{1g} \text{ or } B_{2g} \quad (2.5)$$

$$(d_{z^2}) (d_{xz,yz})^4 (d_{xy}) = (a_{1g}) (e_g)^4 (b_{2g}) = B_{2g} \quad (2.6)$$

$$(d_{z^2})^1 (d_{xz,yz})^3 (d_{xy})^2 = (a_{1g}) (e_g)^3 (b_{2g})^2 = E_g \quad (2.7)$$

$$(d_{z^2})^2 (d_{xz,yz})^3 (d_{xy})^1 = (a_{1g})^2 (e_g)^3 (b_{2g})^1 = E_g \quad (2.8)$$

一つ目の電子配置の既約表現が一意に決められないのは、 D_{4h} 対称性では、群論的に d_{xz} と d_{yz} 軌道とを区別することができないためである。このような場合には、「低対称化の方法」と呼ばれる方策が便利である。上記の 2 つの軌道を区別することができるような D_{4h} 群の部分群を考え、それとの対応から既約表現を同定する。まず、このような部分群として D_{2h} 群を考える。この群では、 d_{xz} および d_{yz} 軌道は、それぞれ既約表現 b_{2g} および b_{3g} に対応付けられ、 D_{2h} 群の積表に従えば、その直積は $b_{2g} \otimes b_{3g} = B_{1g}$ と分かる。一方、 D_{4h} の考えている 4 つの既約表現は、 D_{2h} のものと、それぞれ

$$A_{1g}, B_{2g} \rightarrow A_g \quad (2.9)$$

$$A_{2g}, B_{1g} \rightarrow B_{1g} \quad (2.10)$$

と対応付けられるから、可能性は A_{2g} または B_{1g} の 2 つに絞られる。次に、 C_{4v} を考えると、同じく積表より、 d_{xz}, d_{yz} 軌道の既約表現の直積は A_2 であり、一方で D_{4h} の既約表現は、 C_{4v} の既約表現とそれぞれ $A_{2g} \rightarrow A_2$, $B_{1g} \rightarrow B_{1g}$ と対応づけられるため、結局、式 (2.5) の電子配置は A_{2g} 既約表現に従うことがわかる。

表 2.1: D_{4h} 対称性における対称表現の直積表。表中の各成分にある添字の g はゲラーデ (gerade) 対称性であることを表しており、反転操作に対して対称であることを表しているが、 d 軌道は全てゲラーデ対称性であることから、直積表にはゲラーデ対称性の既約表現のみを示した。

	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g
A_{1g}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_g
A_{2g}	A_{2g}	A_{1g}	B_{2g}	B_{1g}	E_g
B_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	A_{1g}	A_{2g}	E_g
B_{2g}	B_{2g}	B_{1g}	A_{2g}	A_{1g}	E_g
E_g	E_g	E_g	E_g	E_g	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$

2.2.3 電子状態のエネルギー縮退と既約表現

基底電子状態や第一励起状態といった、各電子状態の多体波動関数は、次の多体偏微分方程式

$$\hat{H}(\vec{R})\Phi(\vec{R}) = E\Phi(\vec{R}) \quad (2.11)$$

の解として得られる。この多体偏微分方程式の対称操作を考えると、まずハミルトニアン \hat{H} は、系の構造と同じ対称性をもつから、対称操作に対して不変である。一方、多体波動関数は、各々が属する既約表現に応じた変換を受ける。まず、多体波動関数が1次の既約表現に属する場合には、両辺の多体波動関数はその対称性に応じて符号を変えるが、方程式の形は不変に保たれる。一方、多体波動関数が2次の既約表現に属するとき、ある対称操作に対して多体波動関数は異なる電子状態のものに変換されることになるが、ハミルトニアンやエネルギー固有値は変換の前後で不変であるため、此等の2つの電子配置はエネルギー的に縮退したものとなる。以上は、「ある対称操作に対して互いに交換する電子状態はエネルギー的に縮退する」と標語的にまとめることができる。

2.3 配位子場理論

2.3.1 概要

遷移金属錯体では、金属を取り囲むイオンは、金属の価電子と反発的な相互作用をするものとして価電子軌道のエネルギー準位を変化させ、電子配置の相対的安定性に影響を及ぼす。これらのイオンを便宜的に単なる負電荷とみなし、そのポテンシャル寄与の大きさに対し電子配置間の相対エネルギーを追う理論のことを結晶場理論という。これに対し、配位子場理論は、鉄とその周りのイオンとの化学結合といった更なる寄与を取り入れたも

のと位置付けることができる。ここで、金属の価電子配置に対し、影響を及ぼすイオンのことを配位子といい、これらが作る場のことを配位子場という。

2.3.2 ハミルトニアン行列

各電子配置のエネルギーは多体電子系のハミルトニアンの固有値として与えられるが、配位子場理論では相対的安定性に興味のある各電子配置を基底とするハミルトニアン行列を構成し、これを対角化すること算定できる。ハミルトニアン行列の各成分は、1929年に H.A. Bethe により確立された方策より、分子のもつ対称性に応じて有限の数の配位子場パラメータにより表現することができ、其の固有値として各電子配置の相対的安定性をパラメータとして表現できる。本研究では、10つのスピン軌道をもつ3d殻に6つの電子が占有する配置を考えているため、 ${}_{10}C_6 = 210$ 次元のハミルトニアン行列を取り扱うこととなる。

2.3.3 弱い配位子場と強い配位子場

各電子配置のエネルギーを結晶場パラメータにより表現するためには、ハミルトニアン行列を対角すればよい。しかしながら、前小節で述べたように、ハミルトニアン行列は210次元と非常に大きく、解析的に解く場合には、これを真面目に解くのは困難であり、通常は弱い配位子場や強い配位子場といった摂動近似が用いられる。此等の摂動近似は、それぞれ配位子場寄与、3d電子間の相互作用による寄与を摂動近似するといったものであり、このうち、どちらを用いるべきかは配位子の配置と評価対象とする電子配置の2つの要因から決まる。この内、電子配置に関しては、一般的に、高スピン状態では3d電子間の相互作用が支配的になることから、弱い配位子場理論が適していることが知られており、一方、低スピン状態では、配位子場寄与が支配的となっているので、これを主とする強い配位子場の方が適している。中間スピン状態など、どちらの近似が妥当であるかを判断するのが難しいとき場合、数値計算を利用する方策がある。数値計算では配位子場パラメータを解析的に与えることはできないが、各パラメータごとに各電子配置の相対的安定性を調べることからでき、そこから描くことができる基底電子配置のマッピング図を弱い配位子場と強い配位子場とから得られたものと比較することで、それぞれの摂動近似の妥当性を検証できる (図 2.3)。

2.3.4 配位子場パラメータの算定方法

実際に、配位子場理論を用いて、電子配置間の相対エネルギーを定量的に調べるには、ハミルトニアン行列に含まれる配位子場パラメータを同定する必要がある。パラメータの決定には、実験や第一原理計算から得られた電子励起エネルギーを再現するように、配位子場パラメータをフィッティングする方法が用いられている。図 2.4 の右図は、基底電子配

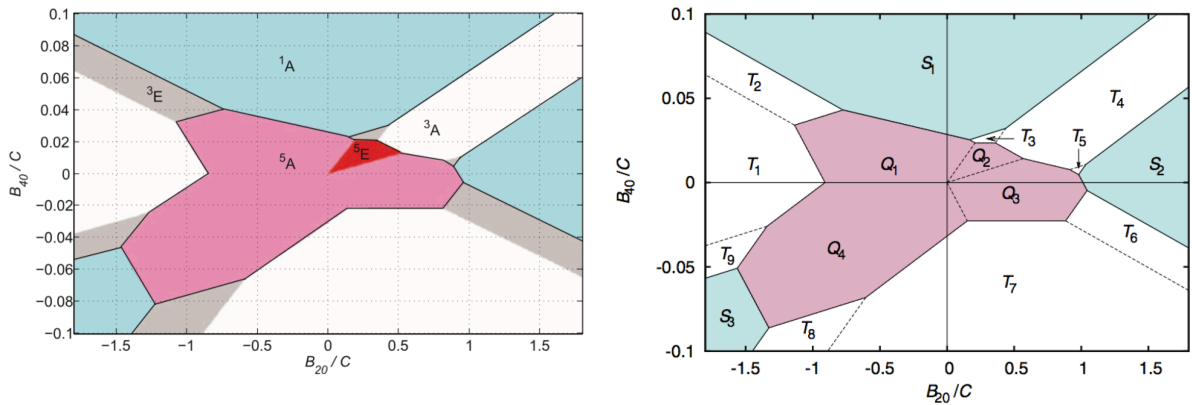


図 2.3: 数値計算、および、解析的手法により得られた、基底電子配置の配位子場パラメータに対するマッピング図。それぞれ、文献 [11] の図 1、および、図 3 より引用。左図、右図は数値計算、および、解析的手法により得られたものである。解析的手法は、数値計算よりも基底電子配置をより詳細に分類することができるという点で優れているが、一方で強い配位子場や弱い配位子場といった摂動近似の恣意的な選定に依存し、予見結果が変わってしまうという欠点がある。これに対して、解析的手法より得られたマッピング図を数値計算により得られたものと比較することで、選択した摂動近似の妥当性を検証することができる。

置からスピン三重項状態への電子励起スペクトルを示したものであり、第一励起配置と第二励起配置との 2 つのピーク $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を見てとることができる。一方、左図は配位子場理論の代表的なモデルである田辺・菅野ダイアグラムであり、各電子配置間の相対エネルギーをパラメータ Dq で与えるが、第一励起状態、第二励起状態への励起エネルギーを $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ に近づけるように Dq を決めることができる。また、このとき、他の電子配置もエネルギー準位も自動的に与えられる。

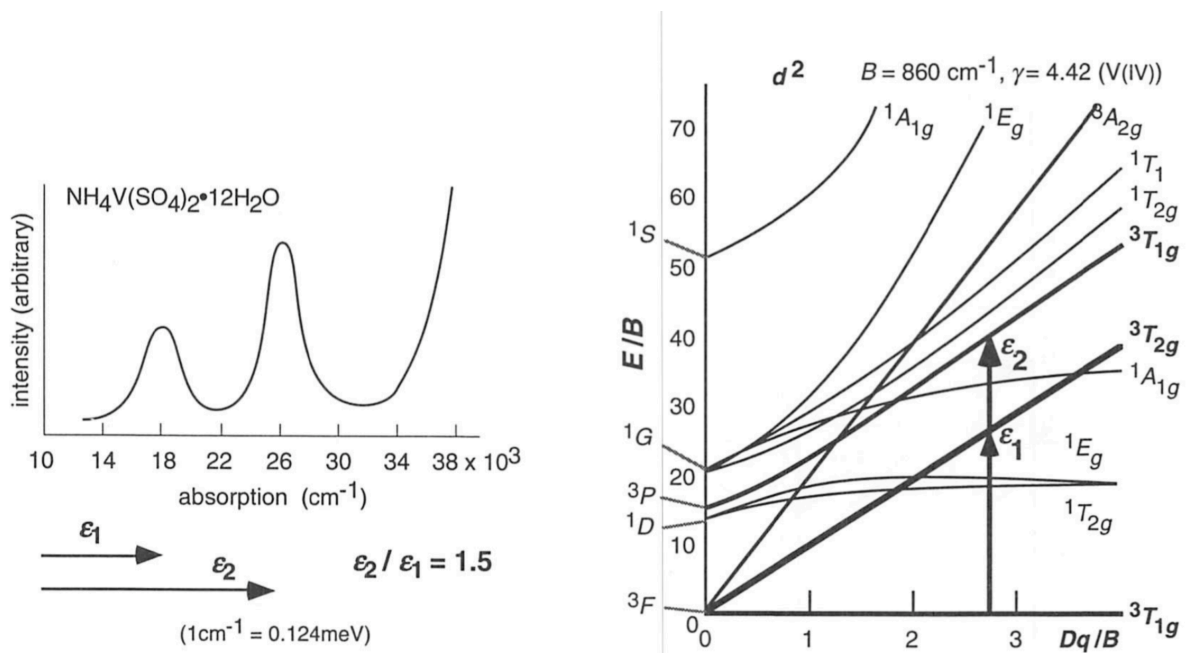


図 2.4: 左図は実験や第一原理計算から得られるスピン三重項状態間の電子励起スペクトルを表現したものであり、右図は田辺・菅野ダイアグラムで各電子配置の相対エネルギーを配位子場パラメータ Dq に対して表したものである。電子励起エネルギー ϵ_1 , ϵ_2 のフィッティングから配位子場パラメータを同定する方法を図示したものである。これらの図は夫々、今野豊彦著「物質の対称性と群論」の図 17.1、及び、図 17.2 より引用したものである。

第3章 電子状態計算法

本章では密度汎関数法や量子モンテカルロ法の概略を述べる。此等の手法は §3.1 で述べる多体シュレディンガー方程式を解くための異なる方法論である。密度汎関数法の先行研究では予見の交換相関汎関数依存性が問題となっていることを述べたが、交換相関汎関数とは何かを述べる。それと共に、このような状況下において、本研究のメイン手法である量子モンテカルロ法が何故有効な方策となり得るかを述べる。

3.1 多体シュレディンガー方程式

物質中の電子系の状態はシュレディンガー方程式と呼ばれる固有値方程式により記述される:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right\} \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.1)$$

$\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ は系を構成する N 電子の位置ベクトルである。固有関数 $\{\Phi_i\}_{i=0,1,2,\dots}$ 、および、固有値 $\{E_i\}_{i=0,1,2,\dots}$ は、それぞれ各電子配置の波動関数および其の固有エネルギーに対応する。各波動関数から各電子配置の如何なる定常的性質も得ることが出来る。エネルギーの大小関係を $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ とすると、 $i=0$ の状態は基底状態、また其れ以外の状態は i の状態に応じて第 i 次励起状態と呼ばれるが、実現しているのは主に基底状態であり電子系の状態の中で最も重要である。当該方程式は $3N$ 次元の偏微分方程式であり、 $N > 2$ では厳密解を得ることができない。解を得るには近似を導入する必要があるが、その近似指針の違いが手法のバラエティを生んでいる。

3.2 変分原理

変分原理は多体波動関数 $\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ をを得るために利用される量子力学の基本原則である。変分原理は $\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ よりもエネルギーの低い多体波動関数が存在しないことを保証する。よって、エネルギーを低くする向きに所与の多体波動関数 Φ を改良すれば、基底状態の多体波動関数 $\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ に機械的に近づけることが出来る。変分原理は以下のように証明できる: 任意の多体波動関数

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.2)$$

はエネルギー固有関数 $\{\Phi_j\}_{j=0,1,2,\dots}$ の線形結合

$$\Phi = c_0\Phi_0 + c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + \dots \quad (3.3)$$

として表現することができる。ここで、 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$ が成り立つものとする。また $\{c_j\}_{j=0,1,2,\dots}$ はすべて実数とする。ここで Φ が規格化されているならば、波動関数のエネルギーは

$$E = c_0^2 E_0 + c_1^2 E_1 + c_2^2 E_2 + \dots \quad (3.4)$$

として与えられるが、これは明らかに

$$c_0^2 E_0 + c_1^2 E_1 + c_2^2 E_2 + \dots = E_0 \quad (3.5)$$

よりも高い。よって任意の波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ は必ず基底波動関数のエネルギー E_0 よりも高いエネルギーを取ることがわかる。

3.3 ハートリー・フォック法

変分原理に基づき、エネルギーを下げる向きに波動関数を改良すれば基底波動関数に機械的に近づけられるが、多体波動関数は $3N$ 個の自由度をもつため、何ら近似を課すことなくこれを実行することは困難である。歴史的には多用されてきたのは独立軌道近似に基づくものである。ハートリー・フォック法はその中で最もプリミティブなものに位置づけられる。以下では其の数理について述べる。ハートリー・フォック法で記述しきれない部分は総じて相関効果と呼ばれ、その他の手法は相関効果をどのように補うものかという観点から捉えられる。よって、ハートリー・フォック法を理解することが種々の第一原理計算手法を理解する上での第一歩となる。

3.3.1 理論の概要

多体波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ を一体電子軌道 $\{\phi_i(\vec{r}_j)\}_{i,j=1}^N$ の積として与えられることを仮定することを独立軌道近似という。そのような場合の最もシンプルな変数分離型は

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdots \phi_1(\vec{r}_N) \quad (3.6)$$

であり、これはハートリー積と名付けられている。しかしながら、多体波動関数をハートリー積で表現した場合には量子間の位置の入れ替えに対して波動関数の値が変化してしまい、これは「同じスピンをもつ同種量子は区別することができない」とする量子力学の原理を満たさない。このような要求に対し、ハートリー・フォック法では、粒子位置の置換により現れるハートリー積の全ての可能性の線形結合を取ること、位置交換に対して

不変な形で多体波動関数を構成する。例えば、同じスピンをもつ同種2量子系の場合の波動関数は

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \pm \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2) \quad (3.7)$$

(複合同順)の2通りであり、また3量子系の場合には

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3) \pm \phi_1(\vec{r}_1)\phi_3(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_3) \quad (3.8)$$

$$+ \phi_2(\vec{r}_1)\phi_3(\vec{r}_2)\phi_1(\vec{r}_3) \pm \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3) \quad (3.9)$$

$$+ \phi_3(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_3) \pm \phi_3(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_1(\vec{r}_3) \quad (3.10)$$

(複合同順)の2通りである。±の符号は量子位置の奇置換に対して符号が反転するか(-)否か(+)で決まり、反転するものをフェルミオン、反転しないものをボゾンと呼ぶ。量子のスピンが半整数である場合フェルミオン、スピンが整数である場合にボゾンとなることが相対論の範疇で示されており、電子は1/2のスピンをもつためフェルミオンである。フェルミオンの「量子の位置交換に対して波動関数の符号が反転する性質」を反対称性原理という。

ハートリー・フォック法では、上(下)スピンの電子をそれぞれ $N^{(+)}$ ($N^{(-)}$)個含む電子系の波動関数は、スレーター行列式を用いて以下のように与えられる:

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N^{(+)}N^{(-)}!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_{N^{(+)}}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N^{(+)}}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{N^{(+)}}(\vec{r}_{N^{(+)}}) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_{N^{(-)}}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N^{(-)}}(\vec{r}_1) & \cdots & \phi_{N^{(-)}}(\vec{r}_{N^{(-)}}) \end{vmatrix} \quad (3.11)$$

ここで、 $N = N^{(+)} + N^{(-)}$ とした。スレーター行列式とは、 3×3 次元までの一般の正方行列式で成り立つたすき掛けの展開則を 4×4 次元以上でも成立するものとしたものである。この規則に従って展開すれば、偶置換のハートリー積は正符号、奇置換のものは負符号として、全てのハートリー積のパターンの線形結合として多体波動関数が得られる。スレーター行列式で与えられた波動関数を基礎方程式式(3.1)に代入すると、電子系のエネルギーは以下のように与えられる:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\vec{\nabla}_i^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \frac{\phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}') \frac{\phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (3.12)$$

ここで、 σ_i は*i*番目の電子のスピンであり、±1/2の2通りである。第一項は運動エネルギー項、および、各電子軌道の感じる外場ポテンシャルである。後者としては電子-原子

核間のクーロン相互作用、電子スピンの感じる磁場ポテンシャル等が挙げられる。第二項は電子間に働く古典的クーロン斥力相互作用エネルギーである。第三項は電子間交換相互作用エネルギーである。電子間交換相互作用はフェルミオン特有のものである。量子位置の交換に対して波動関数が節をもつ、つまり其の領域で疎になることから分かるように、反対称性原理は電子が互いに避け合う向きに作用し、電子間相互作用は其の効果を一体軌道に働く相互作用の形式で記述するものに相当する。ここで、基底状態について考えていることから、変分原理よりエネルギー E を最小化するように電子軌道は決まる。ここで、一体軌道の組 $\{\phi_i\}_{i=1}^N$ がエネルギー E を最小化しているとするならば、一体軌道の微小変化 $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta\phi_i$ に対してエネルギー E は不変、つまり $\delta E/\delta\phi_i$ であり、このことを満足する軌道の組 $\phi_i \rightarrow \phi_i + \delta\phi_i$ は以下の方程式の解として与えられる:

$$\left\{ \hat{h} + \sum_{j \neq i}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \cdot \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (3.13)$$

$$\hat{h} = -\frac{\vec{\nabla}_i^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.14)$$

$$\hat{J}_j \cdot \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}' \quad (3.15)$$

$$\hat{K}_j \cdot \phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int \phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2} \phi_j(\vec{r}) d^3\vec{r}' \quad (3.16)$$

この方程式のことをハートリー・フォック方程式という。上式の各項はそれぞれハートリー項、クーロン項、交換項と呼ばれ、其れに付随し各演算子 \hat{h} 、 \hat{J}_j 、 \hat{K}_j はそれぞれハートリー演算子、クーロン演算子、交換演算子と呼ばれる。

式 (3.13) は、指標 i の電子軌道に対する場の寄与を記述するものであるにも拘らず、式 (3.15) と式 (3.16) の総和に $j = i$ の項が含まれるのは、一見して不合理である。しかし、よく見てみると、クーロン項と交換項とで $j = i$ の項は互いに打ち消し合い、そのため実質的には方程式に $i = j$ の項は含まれていないことが分かる。式 (3.15) の $i = j$ 項で記述されるフィクショナルな寄与を自己相互作用といい、これは次章で述べる密度汎関数理論で問題となるのでそこで詳しく述べる。

上記の方程式を解くのは一見して困難に思えるが、自己無撞着場法と呼ばれる解法が確立されている: まず、初期のスピン軌道に適当に用意し、それらに対して式 (3.13) で中括弧内の「場」を計算し、その「場」に対して解を求める。次に、得られた軌道に対して再度「場」を計算し、その「場」に対してもまた軌道を計算する。以後は、上記の計算を繰り返す、反復的に軌道、および、「場」を更新していくことで、入力された軌道から作られた「場」が入力と同じ軌道を出力として与えるような収束解として、変分方程式の固有関数が得られる。次に、上記の操作で得られた固有関数 $\phi_i(\vec{r})$ からスレータ行列式を構成

することを考える。ハートリー・フォック方程式の解は無数に存在するため、スレータ行列式の構成にはどの軌道を用いたらよいか問題となるが、多体波動関数のエネルギー期待値は占有軌道のエネルギー固有値の和として与えられるため、変分原理に従い、エネルギー固有値の低いものから順番に軌道を詰めていったものが基底電子配置の多体波動関数を近似するスレータ行列式となる。

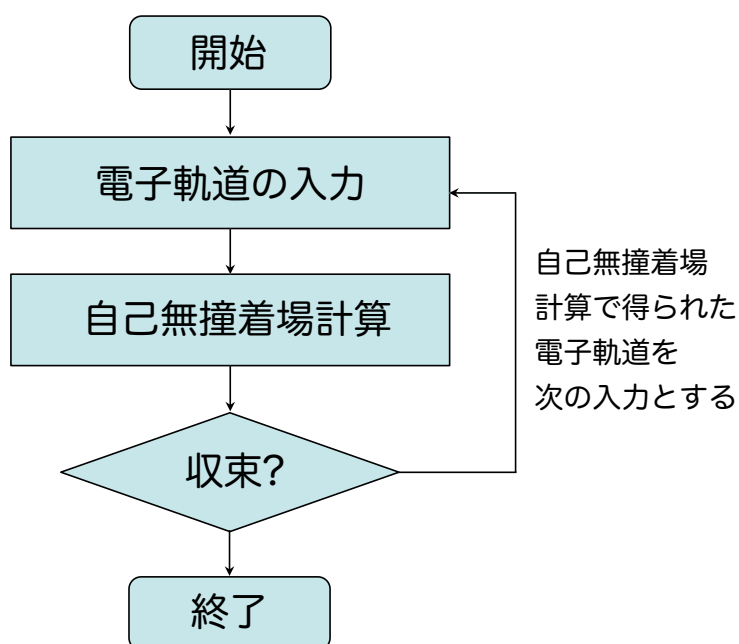


図 3.1: ハートリー・フォック法をはじめに用いられる自己無撞着場計算のフローチャート。初期推定に対して反復的に固有解の求値と場の算定を行うことで場と矛盾しない固有解を得る方法を図示したものである。

3.3.2 電子相関効果

上記で説明したハートリー・フォック法での近似設定は、互いに直交する一粒子軌道 $\phi_i(\vec{r})$ から多体波動関数を構成する独立軌道近似と、単一のスレータ行列式として多体波動関数を構成する近似の2つに分けて捉えることができる。これらの近似に依拠する厳密解からの誤差のことを電子相関といい、これは更に動的相関と静的相関の2つに分類される。動的相関は、電子同士の接近する状況での各々の軌道の避け合いを正しく記述できないことに由来する誤差のことで、これは特に違いの電子のスピンの反平行の場合に深刻となる。何故ならば、互いのスピンの平行ならば、反対称性原理に従い電子は互いに避け合うため、動的相関による軌道形状の変化は比較的小さくなるのに対し、反平行の場合には電子が接近することで動的相関の寄与が大きくなるためである。上記にて、交換効果と相関効果に伴い電子分布が小さくなるのを夫々、交換孔と相関孔というが、本小節で説明し

たハートリー・フォック法の特徴は、標語的に「交換孔は空くが、相関孔は空かない」としばしば言われる。系のトータルエネルギーに対する動的相関の寄与は全体の1%未満であるものの、粒子の交換するような領域での記述性は化学結合と密接に関わっており、現象の記述性を著しく低下させる要因となっている。次に、静的相関とは、単一のスレータ行列式では、エネルギー的に縮退した複数の電子配置間に働く相互作用を記述することが難しいことに由来する誤差である。静的相関が顕著となる物質群として $3d/4f$ 遷移金属を含む錯体系が代表的な例として挙げられる。

3.4 密度汎関数法の概略

本節では、第一原理計算の手法の中で最も多用されている密度汎関数法について説明する。本研究の主たる方法論は後述する量子モンテカルロ法であるが、密度汎関数法の結果を量子モンテカルロ法によるものと比較した議論を展開するため本節ではこれについて導入する。

3.4.1 ホーエンベルク・コーンの定理

密度汎関数法は、ホーエンベルク・コーンの定理によって基礎づけられる。当該定理では、 $3N$ 次元の波動関数 $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ について記述された基礎方程式 (3.1) を、僅か3次元の電子密度関数 $n(\vec{r})$ を用いて其れと等価な方程式に書き換えられることを保証する。ホーエンベルク・コーンの定理は、基底電子状態の電子密度 $n_0(\vec{r})$ が与えられた場合に、それを実現する外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ が一意に決まることを示すものである。当該定理により外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ が決まれば、シュレディンガー方程式 (3.1) を介して基底波動関数を含むエネルギー固有関数も決まり、また基底状態の電子密度も基底波動関数のノルムとして与えられる。すると、外場 $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ やエネルギー固有関数 $\{\Phi_i\}_{i=0,1,2,\dots}$ といった基礎方程式 (3.1) の構成量は、結局基底電子状態の電子密度 $n_0(\vec{r})$ により決定付けられるので、基礎方程式 (3.1) を其れと等価な $n_0(\vec{r})$ についての方程式に書き換えることができる。

以下では、ホーエンベルク・コーンの定理を、「同一の基底状態電子密度 $n_0(\vec{r})$ を与える2つの異なる外部ポテンシャル $V_{\text{exp}}^{(1,2)}(\vec{r})$ が存在することを仮定し矛盾を見つける」ことで、背理法により証明する。2つの異なる外部ポテンシャル $V_{\text{exp}}^{(1,2)}(\vec{r})$ は、夫々異なるハミルトニアン $\hat{H}^{(1,2)}$ 、および、基底波動関数 $\Phi^{(1,2)}$ を与える。ここで、 $\Phi^{(2)}$ はハミルトニアン $\hat{H}^{(1)}$ の基底波動関数では無いので

$$E^{(1)} = \langle \Phi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle < \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(2)} \rangle \quad (3.17)$$

が成立する。更に式変形を進めると

$$\begin{aligned}
 E^{(1)} &< \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Phi^{(2)} \rangle \\
 E^{(1)} &< \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(2)} \rangle + \langle \Phi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Phi^{(2)} \rangle \\
 E^{(1)} &< E^{(2)} + \int d\vec{r} \cdot [V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}] \cdot n_0(\vec{r})
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

となる。また1と2を入れ替えた

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d\vec{r} \cdot [V_{\text{ext}}^{(2)} - V_{\text{ext}}^{(1)}] \cdot n_0(\vec{r}) \tag{3.19}$$

も同様に得られるが、上述した2式の和を取ると $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$ となって矛盾が生じる。よって、 $n_0(\vec{r})$ を与える外部ポテンシャルは2つ存在するという仮定は否定され、所与の n_0 に対して V_{ext} は一意に決まることが示される。

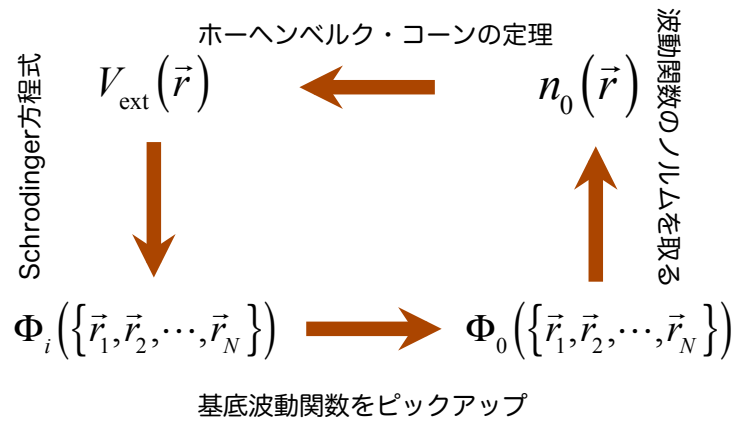


図 3.2: ホーヘンベルク・コーンの定理周辺の推理の概略図。当該定理の存在により、外場ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ 、基底波動関数 $\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 、基底状態の電子密度分布 $n_0(\vec{r})$ の内、どれかが決まれば他はすべて循環して得られることが保証される。したがって、支配方程式 (3.1) と等価な、密度分布 $n_0(\vec{r})$ についての方程式が存在することが保証される。

基礎方程式 (3.1) の構成量である多体波動関数 $\{\Phi_i\}_{i=0,1,2,\dots}$ および外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ は共に基底電子状態の電荷密度 $n_0(\vec{r})$ により決まるので、式 (3.12) で与えられる基底エネルギー E_0 は $n_0(\vec{r})$ の汎関数として以下のように与えられる:

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \cdot \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{XC}}[n] + \int d^3r \cdot V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) \tag{3.20}$$

ここで、第一項の $T[n]$ は運動エネルギー項、第二項は古典静電エネルギー項、第三項の $E_{\text{XC}}[n]$ は交換相関エネルギー項、第四項は外部ポテンシャルエネルギー項であり、基底エ

エネルギー E_0 は $E[n]$ の $n(\vec{r})$ についての最小値として与えられる。しかしながら、コーン・シャムの定理では $E_{XC}[n]$ の具体的な形については与えられていない。その具体的な構成方法について §3.4.3 以下で述べるが、それが与えられたという仮定の下での $\min\{E[n]\}$ の求め方については直下の小節で述べる。

3.4.2 コーン・シャム法

コーン・シャム法は $\min\{E[n]\}$ を求めるのに一般に使用される手法である。当該手法では波動関数形に式 (3.22) のスレーター行列式を仮定する。すると、電荷密度 $n(\vec{r})$ は一体電子軌道のノルム和 $n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$ として与えられる。 $E[n]$ が $n(\vec{r})$ について最小化されている時、変分条件 $\delta E_{HK}[n]/\delta n = 0$ が成り立ち、ハートリー・フォック方程式と類似した一体電子軌道についての自己無撞着方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int d^3r' \cdot \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \mu_{XC}[n] \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.21)$$

が得られる。これをコーン・シャム方程式という。シュレディンガー方程式 (3.1) と比較して、三次元の \vec{r} を変数とし大幅に簡素化されたものであるが、ホーエンベルグ・コーンの定理に基づき多体効果を取り込んでいる。基底状態のエネルギーは式 (3.21) の解を式 (3.20) に代入し得ることができる。

3.4.3 交換相関汎関数

密度汎関数法では、式 (3.21) に現れる交換相関ポテンシャル μ_{xc} が正確に与えられれば、コーン・シャム方程式から電子多体問題を厳密に解くことができる。ホーエンベルグ・コーンの定理は、其のような交換相関ポテンシャルが存在することを保証する一方、その汎関数形について如何なる示唆も与えておらず、したがって実用上は何らかの近似に基づき交換相関ポテンシャル μ_{XC} は設定される。最もプリミティブなものは交換相関ポテンシャル $\mu_{XC}[n]$ が局所密度 $n(\vec{r})$ により決まると仮定したもので、これを局所密度近似 (LDA) という。LDA 汎関数は一般には一様電子ガスの正確なシミュレーション結果を再現するように数値的に構成され [37]、これは自由電子模型の描像と合う金属系の記述に優れる傾向にある。一方、半導体や絶縁体、表面系といった電子分布の差が大きな系の場合、同じ密度 n を与えている空間点でも、密度勾配 $\vec{\nabla} \cdot n(\vec{r})$ の差により量子多体効果は大きく異なってくるのが懸念される。LDA ではこのような差異を取り込むことが出来ないことから予見信頼性は低くなる傾向にある。その LDA の欠点を補うために一次補正として密度勾配 $\vec{\nabla} \cdot n(\vec{r})$ を含むように拡張されたものを一般化勾配近似 (GGA) という。また最近ではラプラシアン $\vec{\nabla}^2 n(\vec{r})$ まで含めたメタ GGA 汎関数の普及が急速に進んでいる。

LDA 汎関数は先述の通り一様電子ガスのシミュレーションを再現するように構成されるのに対し、GGA やメタ GGA には具体的な汎関数系として数多くのバリエーションが

存在する。汎関数の構成指針としては、電子ガスや構造のシンプルな結晶・分子系での高精度シミュレーション結果を再現するように構成する方法の他に、カस्प定理や総和則などといった保存則を満たすように作るもの、調整可能なパラメータを与えて実験値を再現するように最適化するものなどがある。密度汎関数法の計算コードでは、こういった多彩な汎関数をユーザーが選択可能な形で準備しているものの「当座の問題に対してどの汎関数が最も信頼性の高い予見を与えるか」を知るための指針は存在しない。したがって、密度汎関数法計算の適用場面では、文献調査から対象系での予見で実績のある汎関数を見つけるか、複数の異なる交換相関ポテンシャルを用いて注意深く予見を検証することがなされる。

3.4.4 自己相互作用

自己相互作用とは、式 (3.15) の $i = j$ 項に由来する相互作用のことである。ハートリー・フォック法では、式 (3.16) の $i = j$ 項との打ち消されるため、 $i = j$ 項の寄与は残存しないと述べたが、密度汎関数法では、交換項が交換相関ポテンシャルの中に吸収されてしまう関係から、自己相互作用が生じてしまう。自己相互作用は、物理的にはある電子が自身の占有軌道から受けるクーロン斥力相互作用であると捉えることができる。したがって、各占有軌道は自身を避けて不当に非局所化する。自己相互作用の残存の問題に対し、交換相関汎関数の交換項に対して式 (3.16) の交換項を混ぜることにより、これを緩和する方策がある。このような交換相関汎関数のことをハイブリッド汎関数という。ハイブリッド汎関数は、一般的に、広範な種類の系に対して高い記述性を発揮することが示されている。一方、式 (3.16) では、場の寄与を電子密度として表すことが出来ず、ある位置座標 \vec{r} でのポテンシャルを算定するのに空間全域に亘る積分を行う必要がある。このような「非局所性」の性質をもつがために、ハイブリッド汎関数では計算量のオーダーが $\mathcal{O}(N^3)$ から $\mathcal{O}(N^4)$ へと大幅に増大する欠点がある。上記の性質は規模の小さな分子系ではあまり問題にはならないものの、大規模分子や、特に、結晶のような周期系では計算を困難なものにしてしまう。此の問題に対し、DFT+ U と呼ばれる代替策がある。此の方策では、ハミルトニアンをハバード模型の U 項を含む有効ハミルトニアンに置き換え、パラメータ U の強さに応じて軌道が局所化するように補正することで、空間軌道の自己相互作用による不正な非局所化を矯正する。

3.4.5 ミネソタ汎関数

上記のハイブリッド交換相関汎関数の中でも広く利用されているものとしてミネソタ汎関数を挙げられる。ミネソタ汎関数は交換効果の取り込みの異なる多用なバリエーションを提供している。ミネソタ汎関数は世代毎に大別され、M06 ファミリー [39, 40, 41]、M11 ファミリー [42, 43]、MN12 ファミリー [44, 45] などが一般に用いられている。まず、M06

ファミリーは、交換相関汎関数の交換項に含まれるフォック項¹の割合が異なるバリエーションを提供している。交換項が完全にフォック項であるものを M06-HF、フォック項が全く含まれないものを M06-L といい、また HF 交換項を 27%、54% の割合で含むものをそれぞれ M06、M06-2X という。フォック項の割合の増加に伴い、自己相互作用をより打ち消すことができるが、静的相関の評価は甘くなる傾向にあることから、フォック項の割合は対称性系に合わせて決める必要がある。次の世代の M11 ファミリーの代表選手である M11 汎関数は距離分離型汎関数と呼ばれるものである。交換相互作用の働く距離に応じてフォック項の割合を変化させる。短距離で交換を占めるフォック項の割合は 42.8% であるが、長距離では全てフォック項に置き換わる。静的相関と関係するのは主に短距離交換であり、そこでのフォック項の割合を 42.8% に抑えると共に、長距離では其の割合を 100% にすることで自己相互作用を完全に打ち消すことができる。一方、次の世代の MN12 シリーズの代表選手である MN12 汎関数では、短距離相互作用でのみフォック項を導入しており、通常のハイブリッド汎関数と比べて計算コストを大幅に削減することができる。

3.5 基底系の概要

上記のハートリー・フォック法や密度汎関数法をはじめとする多くでの第一原理電子状態計算手法では、電子軌道間の相互作用はそれらの電子軌道の積を含む積分から評価されるが、上記の評価は電子軌道を所与の基底関数から展開し、各基底関数間での積分値を足し上げることにより積分値を算定する。基底関数として、結晶等の周期系での計算では、ブロッホの定理に由来して平面波が用いられるのが一般的であるのに対し、本研究で取り扱う鉄フタロシアニン分子をはじめとする孤立分子系の計算では、平面波とは対称的に空間的に局在した関数が用いられるのが一般的である。これには、次のスレータ関数

$$\xi_{Slater}(\vec{r} - \vec{r}_0) = P(\vec{r} - \vec{r}_0) \exp[-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|] \quad (3.22)$$

やガウス関数

$$\xi_{Gauss}(\vec{r} - \vec{r}_0) = P(\vec{r} - \vec{r}_0) \exp[-\alpha(\vec{r} - \vec{r}_0)^2] \quad (3.23)$$

等が一般的に用いられているが、スレータ基底関数は原子核付近のカusp形状の再現性の良い反面、積分計算に要するコストでガウス基底関数に劣ること、また核付近での記述性は化学反応の記述に殆ど影響を及ぼさないことから、大方としてガウス基底関数が用いられている。ここで、式 (3.22)、式 (3.23) の $P(\vec{r})$ は x, y, z から成る多項式である。

ガウス基底関数は、原子核付近でのカusp形状の再現することができないが、これには複数のガウス関数から一つの基底系を表現し、カusp形状を再現する方策が有効である。これを基底関数の短縮という。此のように表現された基底関数を短縮関数、また短縮関数を構成するガウス関数はプリミティブな関数と呼ばれる。

¹ハートリー・フォック法で定義される交換項のこと。

局在基底による電子軌道の最小構成は、それぞれの原子の各電子軌道に対し、一つの基底関数を対応させるといったもので、最小基底系と呼ばれる。この基底系では、計算コストを非常に低く抑えることが出来るものの、化学結合による価電子軌道伸縮を再現することが出来ず、大凡の結果しか得ることができない。此れに対し、スプリット・ヴァレンス (split valence) 基底系は、価電子軌道に対して空間的広がり異なる複数の基底関数を割り当てることで、軌道の伸縮を記述出来るようにしたものである。価電子軌道を構成する基底関数の数に応じて名前が付けられおり、基底の数が2,3,4であるのに対し、それぞれダブルゼータ (double zeta)、トリプルゼータ (triple zeta)、クアドラプルゼータ (quadruple zeta) と呼ばれる。

スプリット・ヴァレンス基底系が軌道の伸縮に対応するものであるのに対し、軌道形状の変形に対応するものというコンセプトで開発されたのが分極基底系であり、原子の価電子軌道よりも大きな各運動量の基底を基底関数系に加えることにより此れを実現している。また、スプリット・ヴァレンス基底系では表現出来ないような、電子分布の更なる広がりを表現するのがディフューズ (diffuse) 関数というが、本研究での計算対象であるスピン三重項状態のような不對電子の生じる場合に有効なものとして知られている。

3.6 量子モンテカルロ法の概略

本節では、本研究のメインとなる手法である量子モンテカルロ法について述べる。密度汎関数法の汎関数による記述は多くの場合に正しい予見を与えるが、遷移金属化合物やファンデルワールス系といった特定の系の記述において汎関数に依拠した予見齟齬が問題となる。一方、量子モンテカルロ法では交換相関汎関数を利用せず、シュレディンガー方程式 (3.1) を $\vec{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ で記述された多体形式のまま解くことで、汎関数に依拠しない信頼性の高い予見結果を与えることが出来る。量子モンテカルロ法には多くのバリエーションがあるが、最も多用されるのは変分モンテカルロ法と拡散モンテカルロ法を併用するもので、本研究でもこの方策をとっており、以下では此等について説明する。

3.6.1 変分モンテカルロ法の概略

変分モンテカルロ法は、拡散モンテカルロ法の前段階として、波動関数に含まれるパラメータの変分最適化のために用いられる: 変分モンテカルロ法自体は所与の波動関数のエネルギーを算定することしか出来ないが、エネルギーを最小化するように変分パラメータを最適化することで所与のパラメータ自由度の範疇で基底波動関数に近づけることが出来る。パラメータ自由度をどのように与えるかは §3.7.3 で述べるが、以下では変分モンテカルロ法によるエネルギー算定とパラメータの変分最適化法について述べる。

変分モンテカルロ法の出発点は以下のエネルギー期待値の算定式である:

$$E = \int d\vec{R} \cdot n(\vec{R}) \cdot E_L(\vec{R}), \quad (3.24)$$

$$n(\vec{R}) = \frac{|\Phi(\vec{R})|^2}{\int d\vec{R}' \cdot |\Phi(\vec{R}')|^2}, \quad E_L(\vec{R}) = \frac{\hat{H}\Phi(\vec{R})}{\Phi(\vec{R})} \quad (3.25)$$

ここで $n(\vec{R})$ は波動関数 $\Phi(\vec{R})$ の電子密度分布、 $E_L(\vec{R})$ は局所エネルギーと呼ばれる量である。式 (3.24) は「確率分布 $n(\vec{R})$ に従う確率変数 \vec{R} から成る確率変数 $E_L(\vec{R})$ の平均値としてエネルギー期待値が与えられる」と読み替えることができる。電子密度分布 $n(\vec{R})$ を電子配置 $\{\vec{R}\}_{i=1,2,3,\dots}$ のヒストグラムで表現できれば、各 \vec{R}_i の局所エネルギー $E_L(\vec{R}_i)$ の平均としてエネルギー平均値を算定することができる。

電子密度分布 $n(\vec{r})$ に従うヒストグラムは、以下の詳細釣り合い条件

$$n(\vec{R}) G(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = n(\vec{R}') G(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}) \quad (3.26)$$

を満たすようにヒストグラムを成すウォーカー分布を遷移させていき、その収束解として得ることができる。式 (3.26) を満たす遷移方法にはいくつかバリエーションがあるが、その中でもメトロポリス法と呼ばれる手法が最も早く収束解を得られるものとして知られている。当該手法では、まずガウス分布に従って各ウォーカーについて遷移予定先をランダムに決定し、その遷移を承認の可否を以下の遷移確率

$$G(\vec{R} \rightarrow \vec{R}') = \min \left\{ n'(\vec{R}') / n(\vec{R}), 1 \right\} \quad (3.27)$$

に従って決定する。これは「遷移先の密度分布が遷移元よりも高ければ遷移を無条件に承認、低ければどれだけ低いかに従って可否を決める」と書き下され、式 (3.26) の詳細釣り合い条件を満たす。

式 (3.24) を解くのに上記のような確率論的な手法を用いるのは、積分算定値の誤差を抑制するためである。数値積分の決定論的手法として台形則やシンプソン則等が挙げられるが、積分空間の次元が高くなると空間差分幅に依拠した誤差が爆発的に増大することから $3N$ 次元の積分を取扱う当該問題には適さない。一方、変分モンテカルロ法では、積分空間の次元によらず、積分値の誤差はサンプル数 M の増加に伴い $1/\sqrt{M}$ に比例して減少するため高次元の積分に適している。加えて、各ウォーカーの独立な遷移として実装されることから、並列計算に非常に適した手法となっている。

3.6.2 変分モンテカルロ法によるパラメータ最適化

波動関数がパラメータセット $\vec{\alpha}$ を含む形 $\Phi(\vec{R}, \vec{\alpha})$ で与えられている場合に、変分モンテカルロ法より α を最適化し、基底波動関数の厳密解 $\Phi_0(\vec{R})$ に近づきたい。最もプリミ

ティブなアイデアは波動関数のエネルギー

$$E(\vec{\alpha}) = \int d\vec{R} \cdot |\Phi(\vec{R}, \vec{\alpha})|^2 \cdot E_L(\vec{R}, \vec{\alpha}) \quad (3.28)$$

を最小化するようにパラメータ α を決定する方策である。ここで $\Phi(\vec{R}, \vec{\alpha})$ は規格化されているものとした。エネルギー最小化とは異なる方策として、1986年に、セパレー氏によって、分散値

$$\text{Var}\{E_L\} = \int d\vec{R} \cdot |\Phi(\vec{R}, \vec{\alpha})|^2 \cdot [E_L(\vec{R}, \vec{\alpha}) - E(\vec{\alpha})]^2 \quad (3.29)$$

を最小化するアイデアが提案された。もし $\Phi(\vec{R}, \alpha) = \Phi_0(\vec{R})$ ならば、式(3.25)で定義される局所エネルギーは \vec{R} に依存しない定数になり、式(3.29)の分散値は0になることから、パラメータ α がより小さい分散値を与える場合に、波動関数 $\Phi(\vec{R}, \alpha)$ は基底波動関数 $\Phi_0(\vec{R})$ のより良い近似となっているものと考えられる。分散値最小化法はエネルギー最小化法よりもパラメータをロバストに最適化することができる。エネルギー最小化法では、各パラメータ α に対応するエネルギー値 $E(\vec{\alpha})$ の分散値が大きいことから、エネルギー値 $E(\vec{\alpha})$ を大きく過小評価するということが一定確率で生じうる。これはパラメータ α の最適化を後退させてしまう。分散値最小化では分散値が抑えられているので、後退は起こりにくい。

3.7 拡散モンテカルロ法の概要

変分モンテカルロ法は、所与のパラメータ自由度の範疇で波動関数を変分最適化する手法であったのに対し、拡散モンテカルロ法では変分自由度を恣意的に設定すること無しに変分最適化計算を行うことができる。その場合、変分モンテカルロ法が必要無いようにみえるが、変分モンテカルロ法が拡散モンテカルロ法に対してどのような役割を担うかは §3.7.3 で述べる。

拡散モンテカルロ法の出発点となる基礎方程式は以下の射影演算である：

$$\Phi(\vec{R}, \tau) = c \cdot \exp[-\tau \hat{H}(\vec{R})] \Phi_T(\vec{R}), \quad \Phi_T(\vec{R}) = \Phi(\vec{R}, \tau = 0) \quad (3.30)$$

ここで、波動関数の初期状態 $\Phi_T(\vec{R})$ を試行関数といい、密度汎関数法をはじめとする拡散モンテカルロ法の外の枠組みから与えられる。エネルギー固有関数 $\{\Phi_i(\vec{R})\}_{i=0,1,2,\dots}$ は完全規格直交系を成すので、試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ はこれらの線形結合として展開できる：

$$c \cdot \Phi_T(\vec{R}) = c_0 \Phi_0(\vec{R}) + c_1 \Phi_1(\vec{R}) + c_2 \Phi_2(\vec{R}) + \dots \quad (3.31)$$

式 (3.31) を式 (3.30) に代入すると

$$\Phi(\vec{R}, \tau) = c_0 e^{-\tau E_0} \Phi_0(\vec{R}) + c_1 e^{-\tau E_1} \Phi_1(\vec{R}) + c_2 e^{-\tau E_2} \Phi_2(\vec{R}) + \dots \quad (3.32)$$

となる。エネルギー・オフセットを調整し、 $0 < E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ とすれば、時間 τ の発展に伴い初項が最も遅く 0 に漸近するので基底波動関数 $\Phi_0(\vec{R})$ のみが残る。

3.7.1 伝搬形式とランダムウォーク

拡散モンテカルロ法は射影演算の式 (3.30) と等価な伝搬形式の方程式

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{R}, \tau + \delta\tau) &= \int d\vec{R}' \cdot G_D(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) G_B(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) \Phi(\vec{R}', \tau) \\ G_D(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) &= \left(\frac{1}{2\pi\delta\tau}\right)^{(3N)/2} \exp\left(-\frac{|\vec{R}-\vec{R}'|^2}{2\delta\tau}\right) \\ G_B(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) &= \exp\left(-\frac{\delta\tau}{2} [V(\vec{R}) + V(\vec{R}')] \right) \end{aligned} \quad (3.33)$$

に基づいて実装される。この式変形の詳細については付録で詳述している。上式の G_B 、 G_D はそれぞれブランディング項、拡散項と呼ばれる。上式に基づく波動関数の時間発展は変分モンテカルロ法と類似したアナロジーで実装することができる。まず波動関数を電子配置 $\{\vec{R}_i\}_{i=1,2,3,\dots}$ のヒストグラムで表現し、拡散項 G_D に従って遷移先を決める。次にブランディング項 G_B に従って、電子配置 \vec{R}_i を生成消滅させる。例えば、 $G_B = 3.7$ の場合には、確率 7/10 で遷移先に 4 個のウォーカーが生成され、確率 3/10 で 3 個のウォーカーが生成される。

現在普及している実用コードの場合、式 (3.33) で与えられるナイーブな伝搬形式ではなく、当該式を更に書き換えたインポートانس・サンプリングと呼ばれる形式に基づいて実装されている。インポートانس・サンプリングでは波動関数 $\Phi(\vec{R}, \tau)$ 自体の時間発展ではなく、試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ との積 $f(\vec{R}, \tau) = \Phi_T(\vec{R}) \Phi(\vec{R}, \tau)$ の時間発展を考える。式 (3.33) は関数 $f(\vec{R}, \tau)$ に関する時間発展方程式として以下のように書き換えられる：

$$\begin{aligned} f(\vec{R}, t + \delta\tau) &= \int d\vec{R}' \cdot G_B'(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) G_D'(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) f(\vec{R}', t) \\ G_D(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) &= \exp\left(\frac{1}{2\pi\delta\tau}\right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{1}{2\delta\tau} [(\vec{R} - \vec{R}') - \vec{v}(\vec{R}') \delta\tau]^2\right) \\ G_B(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) &= \exp\left(-\frac{\delta\tau}{2} [E_L(\vec{R}) + E_L(\vec{R}')] \right) \end{aligned} \quad (3.34)$$

ここで、 $\vec{v}(\vec{R})$ は

$$\vec{v}(\vec{R}) = \partial \ln |\Phi(\vec{R})| / \partial \vec{R} \quad (3.35)$$

ここで $\vec{v}(\vec{R})$ はドリフト速度と呼ばれる。当該式の実装は式 (3.33) の場合とほぼ同様であるが、拡散項に従って電子配置 \vec{R}_i の遷移先を決める前にドリフト速度 $\vec{v}(\vec{R})$ に従ってシフトさせる点のみ異なっている。インポートانس・サンプリング前の式 (3.33) との最大の違いはブランディング項がポテンシャル $V(\vec{R})$ ではなく局所エネルギー $E_L(\vec{R})$ の和として与えられている点である。もし $\Phi_T(\vec{R}) = \Phi_0(\vec{R})$ であれば、局所エネルギー $E_L(\vec{R})$ は \vec{R} に依存しない定数となり、 $\Phi_T(\vec{R})$ は $\Phi_0(\vec{R})$ を近似したものであるため \vec{R} に依拠したばらつきは非常に小さい。よって、電子配置 $\{\vec{R}_i\}_{i=1,2,3,\dots}$ の増減は小さく、モンテカルロアルゴリズムに基づくサンプリングの安定性はインポートانس・サンプリングにより大幅に向上している。

各時刻 τ でのエネルギー $E(\tau)$ は以下の混合推定量により評価する:

$$E(\tau) \sim \frac{\int d\vec{R} \cdot \Phi(\vec{R}, \tau) \hat{H} \Phi_T(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot \Phi(\vec{R}, \tau) \Phi_T(\vec{R})} = \frac{\int d\vec{R} \cdot f(\vec{R}, \tau) \cdot E_L(\vec{R})}{\int d\vec{R} \cdot f(\vec{R}, \tau)} \quad (3.36)$$

上式は、厳密には波動関数 $\Phi(\vec{R}, \tau)$ のエネルギー評価式と一致しないものの、上式を用いることで有意な誤差が生じる例はこれまでに報告されていない。何故ならば、当該式は $\Phi(\vec{R}, \tau) = \Phi_0(\vec{R})$ の場合には $\Phi(\vec{R}, \tau)$ のエネルギーを厳密に与えるが、 $\Phi(\vec{R}, \tau)$ の収束解は $\Phi_0(\vec{R})$ の非常に良い近似であるためである。拡散モンテカルロ法では、各時間毎にエネルギー $E(\tau)$ をサンプルし、その標本平均としてエネルギーを算定する。したがって、エネルギーの算定値には統計誤差が含まれる。エネルギー $E(\tau)$ の分散は局所エネルギー $E_L(\vec{R})$ の分散を反映したものであるが、その分散は試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ が基底波動関数 $\Phi_0(\vec{R})$ に近いほど小さくなるため、試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ の質は拡散モンテカルロ法の統計効率を決定付けるものである。

3.7.2 フェルミオン系の場合の実装; 固定節近似

式 (3.30) の射影演算により基底波動関数 $\Phi_0(\vec{R})$ が得られると述べたが、何の制約も課さず射影演算を行った場合にはボゾン系の基底波動関数が得られてしまう。フェルミオン系のものであるためには §3.3 で説明した反対称性関係を満たすための制約を課す必要がある。現在の拡散モンテカルロ法の実装では固定節近似が用いられている: 試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ の節 (*i.e.* $\Phi_T(\vec{R}) = 0$) を跨ぐようなウォーカーの遷移を棄却することで波動関数 $\Phi(\vec{R}, \tau) = 0$ が節の位置に振幅を持たないようにする。拡散モンテカルロ法の枠組みでは、現在のところ節の位置を最適化する方法は確立されていないことから計算結果は所与の試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ の与える節の精度に完全に依拠する。とはいえ、節付近では元々電

子密度が疎であることから、固定節近似が強く影響してくるのはクロム二量体といった一部の特殊な系に限定され、節構造に依拠して予見が定性的に変化するケースは稀である。

3.7.3 ジャストロ・スレータ試行関数

一般に、試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ には密度汎関数法や後述する CASSCF 法に代表される量子化学的手法より得られる波動関数を利用する。複数種類の試行関数で拡散モンテカルロ法計算を回し、それぞれ異なる予見が得られた場合、拡散モンテカルロ法は変分原理に従うことから、エネルギー予見の最も低いものが最も信頼性の高い結果であるとみなすことができる。上小節で試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ が基底波動関数 $\Phi_0(\vec{R})$ の良い近似であるほど拡散モンテカルロ法の統計効率はよくなることを述べたが、試行関数を単なるスレータ行列式の形で与えた場合、2つの電子が接近した場合のポテンシャル発散に伴う波動関数のカusp形状を再現することができず、電子間の距離が狭まるにつれて局所エネルギー $E_L(\vec{R})$ のは無限大発散に向かうことから、実用的な統計効率を実現できない。

上記のカusp形状を再現するために波動関数が満たすべき条件のことを加藤のカusp条件 [47] といい、これは数学的に与えられたものであるが、量子モンテカルロ法では試行関数 $\Phi_T(\vec{R})$ に以下のジャストロ因子というパラメータ関数 $J(\vec{R})$ を付与することで上記の加藤のカusp条件を満たすように調整する:

$$\Phi_T(\vec{R}) = \exp\{J(\vec{R})\} \cdot \Phi(\vec{R}) \quad (3.37)$$

ここで、 $\exp\{J(\vec{R})\}$ は常に正値をとるため、ジャストロ因子は試行関数の節を変えず、その振幅にのみ影響を与える。このパラメータ関数こそ、拡散モンテカルロ法の適用の前段階として、変分モンテカルロ法で変分最適化されるものである。ジャストロ因子の最も基本的な構成は、電子間の距離に依存する u 項と電子の空間座標に依存する χ 項から成るものである。このうち、加藤のカusp条件に主に関係するのは u 項である。 χ 項は、電荷密度の高い領域で u 項の作用により電荷密度が不当に小さくなることの補正項として与えられている。密度汎関数理論は、電荷密度について正確であるが、図 3.3 をみると u 項を導入することで生じた電荷密度分布のズレが χ 項の取り込みにより修正されていることが見て取られる。実際には、上記に加えて2つの電子と1つの原子核との位置に依存する f 項やより高次の項を与える場合もあり、パラメータの変分自由度が上昇するに従い統計的効率が改善することが知られている (図 3.4)。一方、パラメータの数が増えるに従い、これらの変分最適化の難しさや人的コスト、また試行関数の評価に要する計算コストも高くなり、ジャストロ因子の構成はこういった要因のバランスを勘案して決定される。

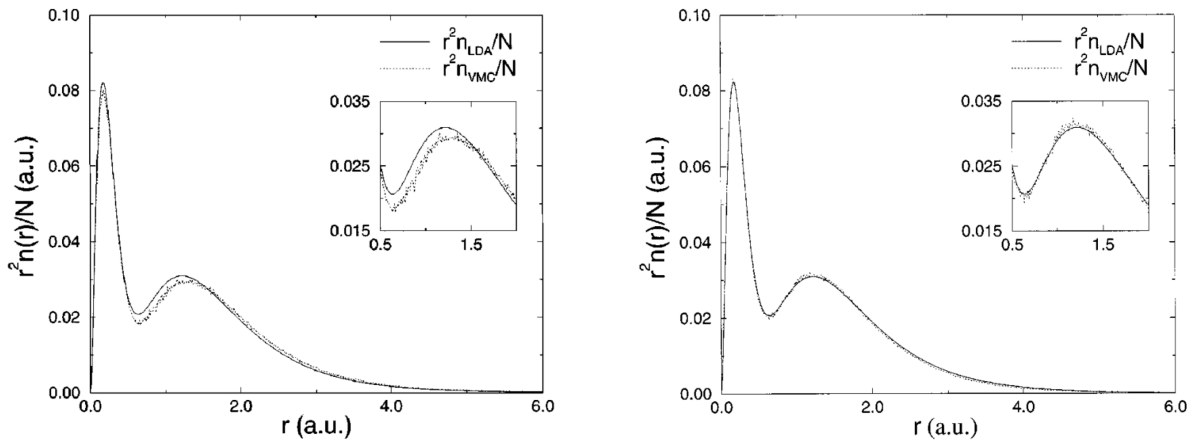


図 3.3: ジャストロ因子の導入に伴う、元々の試行関数からの電荷密度のずれを表したものの。それぞれ文献 [48] の図 7 と図 8 より引用。 u タームのみを用いた場合には、電荷密度は大きく異なることを見てとることができるが (左図)、 χ タームを用いることで大きく改善されることを見てとることができる (右図)。

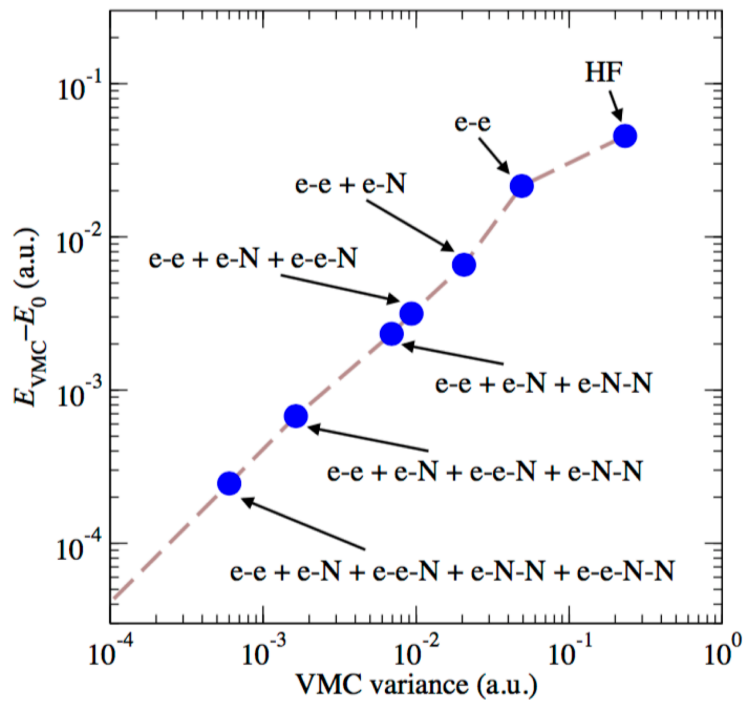


図 3.4: ジャストロ因子の変分自由度と統計的効率との関係。文献 [49] の図 3 より引用。 u ターム、 χ ターム、 f ターム、 \dots とパラメータの数が増えるに従い、統計的効率が向上しているのを見てとることができる。

3.7.4 ジャストロ因子のパラメータ最適化指針: 変分原理

ジャストロ因子を構成する各項は、次に示すようなべき級数で表される:

$$\begin{aligned}
 u(r_{ij}) &= (r_{ij} - L_u)^C \cdot \sum_{m=0}^{N_u} \alpha_m r_{ij}^m, \\
 \chi(r_{iI}) &= (r_{iI} - L_\chi)^C \cdot \sum_{m=0}^{N_\chi} \beta_m r_{iI}^m, \\
 f(r_{iI}, r_{jI}, r_{ij}) &= (r_{iI} - L_f)^C (r_{jI} - L_f)^C \cdot \sum_{l=0}^{N_f^{e-N}} \sum_{m=0}^{N_f^{e-N}} \sum_{n=0}^{N_{fI}^{e-e}} \gamma_{lmnI} r_{iI}^l r_{jI}^m r_{ij}^n.
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

ここで、 L をカットオフ半径といい、電子-原子核間、または、電子-電子間の距離がカットオフ半径よりも大きいときには、その項の値を0とする。カットオフ半径、および、べき級数の展開係数 $\alpha_m, \beta_m, \gamma_{lmnI}$ といった任意パラメータは、変分原理と呼ばれる厳密な指針により最適化される。つまり、変分原理は、あるハミルトニアンに対して、基底状態の波動関数よりも低いエネルギー期待値をもつ量子状態が存在しないことを保証する基本原理であるが、パラメータ空間上でエネルギーの極小点を与えるものとしてパラメータを決定する。この際、エネルギーの評価は、試行関数はスレータ行列式にジャストロ因子が乗じられたものであることから $3N$ 次元の積分を行わねばならず容易ではないように思われる。何故ならば、代表的な数値積分手法であるシンプソン則では、メッシュの粗さに依存した誤差が積分空間の次元が大きくなるに従い急激に大きくなるためである。一方、§ 3.7.4 で説明した変分量子変分モンテカルロ法には、積分の誤差はサンプリング点数にのみ依存し、次元には依存しない性質があることから上記のパラメータ最適化を可能としている。他方、パラメータの最適化をどのように行うかであるが、これには共役勾配法といった手法が通常用いられている。

3.7.5 電子-原子核カスプとカスプ補正スキーム

§ 3.5 では、ガウス関数では原子核周囲のカスプを再現することが出来ないもののハートリー・フォック法や密度汎関数法の範疇では化学結合の記述性には殆ど関係しないため問題無いと述べた。しかしながら、拡散モンテカルロ法の場合には、この領域での厳密解からのズレが計算を大きく不安定かしてしまう。電子と原子核との引力相互作用エネルギーが負に発散するため、電子間の場合と同様に試行関数はこれを打ち消すような加藤の電子-原子核カスプを持たなければならない。電子-電子カスプの場合には試行関数に対してジャストロ因子を付与することでカスプ条件を満たしたが、電子-原子核カスプの場合には試行関数全体を上記のカスプ条件を満たすスレータ関数により置換するという方策がとられている。

3.8 完全活性空間自己無撞着場法の概略

本節では、量子モンテカルロ法の試行関数の生成に用いる完全活性空間自己無撞着場法 (CASSCF) の概略を述べる。この手法では、密度汎関数法のように基底配置のみではなく、他の電子配置について波動関数を算定することが出来る。まず、相関効果を取り扱うのに、§ 3.4 で述べた密度汎関数理論とは異なるアプローチである波動関数のマルチデターミナント展開について述べる。次に、これと密接に関係する概念である単参照性と多参照性について述べる。そして、多参照理論において波動関数に取り込む電子配置を指定するのに用いられている活性空間について述べ、最後に CASSCF 法の 2 つの異なる実装である特定状態 CASSCF 法と状態平均 CASSCF 法について述べる。

3.8.1 マルチデターミナント展開

§ 3.4 で説明した密度汎関数法は、ハミルトニアンを交換相関汎関数という有効ハミルトニアンで置き換えることで、波動関数はスレータ行列式のまま、相関効果を取り込んだ手法である。一方、CASSCF の属する量子化学的手法は、ハミルトニアンは変えずに、波動関数形を変えることで相関効果を取り込んでいる。波動関数の展開とは、具体的には、基底配置のみならず、他の電子配置に対応するスレータ行列式との線形結合として波動関数を表現することで変分自由度を上げる。量子化学的手法の利点はハミルトニアンを不変に保つことで変分原理が成立すること、密度汎関数理論で交換相関汎関数に依存して予見が変わってしまう場合に、汎関数依存性無しで信頼性の高い予見を与えられることなどがあるが、一方で変分自由度の増加に伴い、比較的多くの計算コストを要するといった欠点がある。

3.8.2 単参照と多参照

§ 3.3.2 では、動的相関と静的相関と呼ばれる相関効果の 2 つの分類について説明した。マルチデターミナント展開で取り込むことができる電子配置と取り込まれる相関効果との間には概ね次に説明する関係を見出すことが出来る: マルチデターミナント展開は、基底配置に対してその励起配置を取り込む方法と基底配置から電子励起させた電子配置として表現することができない、エネルギー的に近接した電子配置を取り込む方法との 2 種類があるが、概ね前者は動的相関に効くのに対し、一方、後者は静的相関に効くと分類できる。更に、動的相関と静的相関を共に取り込みたい場合には、後者のマルチデターミナント展開に加えて、それぞれの電子配置からの励起行列式を波動関数に加える。このように、励起配置を作る基となる電子配置のことを参照配置といい、参照配置が 1 つのものを単参照、また複数の場合のものを多参照という。

本節で説明する CASSCF 法は、上記の記述に基づけば多参照で、かつ、励起電子配置を取り込まれない理論であると言えるつまり、波動関数にはエネルギー的に縮退した電子配

置のみが取り込まれており、静的相関に特化した理論であると位置づけることが出来る。

3.8.3 活性空間の指定

CASSCF 法をはじめとする多参照理論において、活性空間と呼ばれるものにより参照配置を指定する方策が一般に用いられている。活性空間は、縮退する複数の電子配置に対して、電子の占有状態から差異を与える複数の電子軌道と、それらを占める電子数とを指定するもので、上記の電子が上記の電子軌道を占有する全てのパターンに対応する電子配置を参照配置として多体波動関数を構成する。本研究の場合のように電子配置が $3d$ 殻内の占有状態で表されるときには、活性空間として $3d$ 殻の電子軌道と電子数を指定するのが最小の活性空間となる。

3.8.4 特定状態 CASSCF 法と状態平均 CASSCF 法

CASSCF 法では、基底配置だけではなく他の励起配置の計算も行うことが出来るが、上記の電子配置に対する計算方法の違いから特定状態 CASSCF 法と状態平均 CASSCF 法との 2 つに大別することができる。このうち、一般に CASSCF 法と呼ばれているのは前者の SS-CASSCF 法であり、それぞれの電子配置に対して電子軌道を最適化し、その電子軌道から各波動関数を構成する。一方、SA-CASSCF では、エネルギーの比較を行いたい全ての電子配置に対して電子軌道を平均的に最適化し、各波動関数はこの共通の電子軌道から構成される。後者の手法は共通の電子軌道を用いることから、各電子配置で共通のジオメトリを用いなければならないということに注意する必要がある。

第4章 研究の方法

本章では、本研究での計算実務の内容について説明する。量子モンテカルロ法を用いた研究では、その計算実務は、一般に、量子モンテカルロ法の入力として必要になる試行関数の生成と、量子変分モンテカルロ法による試行関数のリファインメント、そして量子拡散モンテカルロ法の計算とに分けて捉えられる。とりわけ、本研究では、試行関数を構成する基底関数に f ガウス関数と呼ばれる高次の基底関数が含まれ、また試行関数は不對電子対をもつ配置のマルチターミナント展開として表されるが、既存のコンバータは此等の変換に対応していないという事情から、コンバータの自作も全体の中で大きな比重を占める工程となった。本章では上記4つの工程について順に説明する。また、密度汎関数法予見の交換相関汎関数依存性を明らかにするために、交換相関汎関数とエネルギー予見との関係を系統的に調べあげるが、この方法についても説明する。

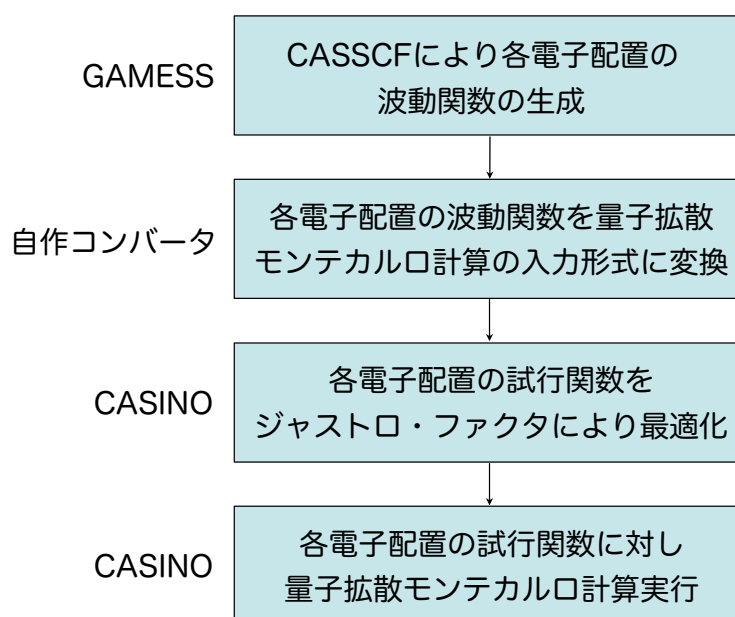


図 4.1: 量子拡散モンテカルロ計算のフローチャート。GAMESS [50]、および、CASINO は共に第一原理電子状態計算パッケージの名称である。GAMESS は密度汎関数理論や量子化学的手法をはじめとする第一原理計算の各種従来法を、CASINO は量子モンテカルロ法を実装したものである。

4.1 完全活性空間自己無撞着場法による試行関数の生成

この節では、完全活性空間自己無撞着場法 (CASSCF) を用いて、本研究で対象とする電子配置毎に多体波動関数を生成する方法について述べる。CASSCF 計算に必要となるのは、尚、本研究では CASSCF 計算には GAMESS[50] と呼ばれる電子状態計算パッケージを用いた。

4.1.1 CASSCF 試行関数の概要

§ 3.8.4 では、CASSCF 法には特定状態 CASSCF 法と状態平均 CASSCF 法との 2 つがあることを述べ、また両者の差異について説明したが、量子拡散モンテカルロ法の試行関数を生成するのに用いるのには状態平均 CASSCF 法の方がより適切な手法であることが Bouabca らにより示唆されている [14]。彼らは、アクロレイン (Acrolein) と呼ばれる有機分子を対象に、図 4.2 に示すような非結合性軌道 (n) から反結合性軌道 (π^*) への励起エネルギーを、特定状態 CASSCF 法、および、状態平均 CASSCF 法のそれぞれから得られた試行関数に対して量子拡散モンテカルロ法を適用することで調べた。その結果、特定状態 CASSCF 法を試行関数の生成に用いた場合では予見結果が基底系サイズに依存して大きく変化するのに対し、状態平均 CASSCF 法では予見結果が基底系サイズに依らず、おおよそ一定になることが示された。このことは、状態平均 CASSCF 法では各電子配置で共通の電子軌道を用いることで、基底状態と励起状態の固定節近似の大部分が相殺するためであると説明されている。本研究でも、SA-CASSCF から試行節を生成する。また、活性空間は、計算時間との兼ね合いから、鉄の $3d$ 軌道内の励起のみを参照配置とするものとした。

4.1.2 計算対象とする電子配置の指定

状態平均 CASSCF 法では、計算対象とする電子配置をエネルギー準位から指定するが、鉄フタロシアニンのように予めエネルギー準位と電子配置との関係が分からない場合には、上記の指定は難しい問題となる。そこで、本研究では、それぞれの電子配置に対して特定状態 CASSCF 法を適用し、その計算結果より電子配置間のエネルギー準位を見積もり、此れに従い、重み付けするエネルギー準位を指定した。計算結果については § 5 で詳しく述べる。

4.1.3 分子構造の指定

第一原理計算全般において、計算に用いる分子構造をどのように与えるかは予見結果に影響する大きな要因の一つである。本研究の場合には、電子配置毎に最安定な分子構造が異なることが想定されるため、各電子配置対して構造最適化という手法から各電子配置

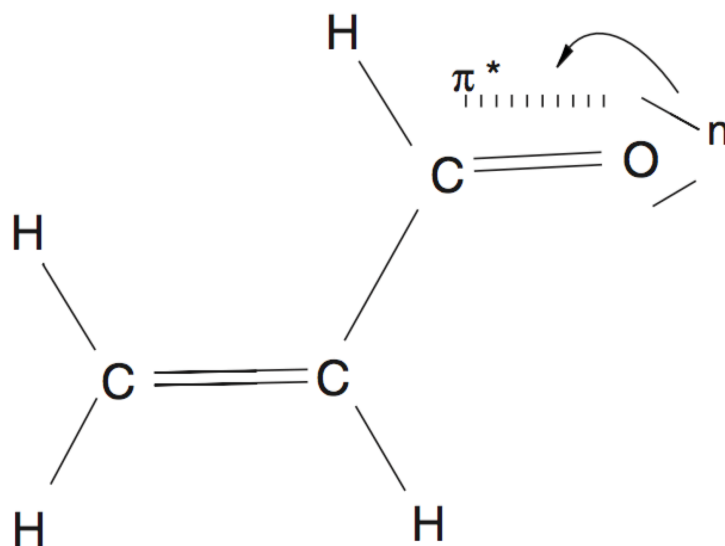


図 4.2: アクロレインの分子構造、および、酸素の非結合性軌道から炭素と酸素間の反結合性軌道への電子励起を図示したもの。[14] の図 1 より引用。

の最安定構造を算定したい。しかしながら、状態平均 CASSCF 法では、計算対象とする全ての電子配置を一度に計算することから、上記の方策をとることは出来ない。したがって、共通に用いる分子構造を決める必要があるが、これまでに鉄フタロシアニンの構造は β 相に対する X 線散乱実験 [51] のものと孤立系に対する DFT 計算 [10] のものの 2 つが先行研究として報告されており、本研究では孤立系を対象としていることから後者のジオメトリを採用した。このことによる誤差については、§ 5 で議論する。

4.1.4 初期推定軌道の準備

自己無撞着場計算では、反復計算の初期条件として、予め電子軌道をを入力として与える必要があり、この電子軌道のことを初期推定という。一般には、拡張ヒュッケル法と呼ばれる推定手法が初期推定の生成に用いられる。単一スレータ行列式を波動関数とする自己無撞着場計算の場合には、上記の初期推定は大方の場合で収束解を与える。一方、CASSCF 法は初期推定に非常に敏感な手法であり、多くの場合に単にヒュッケル法から得られた初期推定から収束解を得ることはできない。CASSCF 法での初期推定の生成に関して、活性空間に含まれる軌道が価電子準位付近に分布するような初期推定を、エネルギー準位に制限を課したハートリー・フォック法から用意し、それを初期推定として用いる方策が知られている。しかしながら、上記の方策を用いても CASSCF 法の初期推定に用いる軌道の生成は、非常にスキルを要するものであり、本研究では理研の川島雪生博士にご用意頂いた初期推定を使用した。

4.1.5 基底系の指定

本研究では、ガウス基底系を使用し、其の中でも初期推定の生成に用いられている基底系である 6-31G**を使用した。この基底系は、スプリット・ヴァレンス (split valence) 基底系の中でも代表的なものであるポープル (Pople) 基底系に属するものである。基底系の名前は、基底系の構成を表現しており、まず 6,3,1 はそれぞれ内殻軌道、価電子軌道よりも 1 つ内側の軌道であるセミコア軌道、および、価電子軌道のそれぞれにおいて、1 つの基底を短縮するプリミティブなガウス関数の数を表している。また、*は分極基底系が付与されることを意味しており、**と 2 つ続いているのは全てのイオンに対し分極基底系が付くことを表している。また、G はディフューズ (diffuse) 基底系も付与されることに対応している。

4.1.6 収束条件

CASSCF 法をはじめとする自己無撞着場計算では、解の収束を判断するための収束条件が必要になるが、GAMESS のデフォルト設定では、自己無撞着場計算で現れる密度行列の最大成分の反復ステップ事の差異が閾値よりも小さくなることを以て収束を判定する。本研究でも、上記の指針から収束を判定し、また収束半径も GAMESS のデフォルト値を用いた。

4.2 自作コンバータによる波動関数の変換

この節では、GAMESS から各電子配置に対して得られた波動関数を、CASINO の入力として変換するためにはコンバータが必要となる。GAMESS から CASINO へのコンバータは CASINO のパッケージの中に用意されているが、本研究では f よりも高次のガウス関数の変換が実装されていないこと、不対電子をもつスレータ行列式を含む多行列式波動関数の変換を行うことができないことから、これを改良して用いた。本節ではこれら 2 つの改良について述べる。

4.2.1 基底関数の変換

ガウス基底系には、§ 3.5 で述べた分類に加えて、 d よりも高次の基底関数の表現に関して、2 つのバリエーションが存在し、それぞれ直交ガウス基底系、球面ガウス基底系と呼ばれる。これら基底系では、ガウス関数 $P(x) \exp(-\alpha r^2)$ の多項式部分 $P(x)$ が表現が異なり、直交ガウス基底系の場合には、多項式は x, yz, x^2z といったシンプルな関数形で表現されるのに対し、球面ガウス基底系はやや技巧的な定義となる¹。これは、中心力ポ

¹http://coco.sam.pitt.edu/~defusco/index.php/User:Kevin/games_to_casino#d

テンシャル下にある一電子軌道の角度方向の解である球面調和関数に対応づけて構成したためであり、直交ガウス基底系よりも基底関数の数は少なくなる。ガウス基底のうち、量子モンテカルロ法の計算に用いる CASINO は球面ガウス関数にのみ対応しているのに対し、GAMESS は球面ガウス関数を用いた場合にも直交ガウス関数として出力することから両基底関数間の変換が必要となる。GAMESS から CASINO への基底変換は Gasperich により纏められており¹、これに基づき f 基底関数の変換をコンバータに実装した。

4.2.2 多行列式波動関数の変換

GAMESS では、CASSCF 法より得られた多行列式波動関数を構成する各スレータ行列式を、活性空間を占める電子の配置として表現するのに対し、CASINO では、基底電子配置でどの占有軌道をどの非占有軌道と交換して出来るかで表現する。例えば、活性空間の軌道のエネルギー準位を 143,144,145,146,147 と表し、下スピンの活性電子数を 3 とするならば、基底配置における下スピンの占有軌道は 143, 144,145 であるが、下スピンの軌道占有状態が 143,145,146 である電子配置は 144 軌道と 146 軌道との交換として表現される。このとき作られたスレータ行列式では、エネルギー準位 143,146,145 の軌道が順に並ぶが、一方、GAMESS の行列表現では、エネルギー準位の順に軌道が並ぶことを想定している。よって、スレータ行列式では軌道の交換に対して符号が反転することから、エネルギー準位の順に並び替える操作が奇置換の場合には行列式の符号を反転させなければならず、コンバータでは此のように実装した。

4.3 量子モンテカルロ計算

この節では、各電子配置に対して得られた波動関数に対し、量子モンテカルロ法から計算する方法について述べる。まず、量子拡散モンテカルロ法の前段階として必要となる、ジャストロ因子を用いた試行関数の変分最適化について述べる。次に量子拡散モンテカルロ法や、得られたデータを解析するためのポストプロセスについて述べる。

4.3.1 ジャストロ因子の変分最適化

本研究では、CASINO[18] で実装されている、べき級数展開された形のジャストロ因子を用い、これは χ 、 u 、 f の 3 つの項で展開したものとする。本研究では、 χ 項、および、 u 項をそれぞれ 8 項で展開し、また、 f 項は電子-電子、および、電子-核のカスプを共に項数 2 で展開した。線形変分パラメータは計 144 個である。本研究では、の中の非線形パラメータであるカットオフ半径 L を CASINO の推奨値に固定し、線形変分パラメータのみを分散最小化法から変分最適化した [52]。また、全電子計算にかかる「電子と核の接近に伴うカスプ」については、CASINO[18] に実装されているカスプ補正スキーム [53] を用いた。

4.3.2 刻み時間誤差の外挿推定

量子モンテカルロ法では、式 (3.34) の時間発展を行うが、量子拡散モンテカルロ法では、シミュレーションに用いる刻み時間に依存して誤差が生じることが知られており、これを刻み時間誤差という。この誤差に対して、2つの異なる刻み時間での計算結果から外挿することで、刻み時間が0となる極限の値を見積もるという手続きが用いられているが、これは刻み時間が0に近い領域では誤差が刻み時間に比例するためである。上記の比例関係が成り立つような刻み時間の最大値を τ_{max} とすると、刻み時間誤差の見積りには次の2つの刻み時間 $\tau_1 = \tau_{max}, \tau_2 = \tau_{max}/4$ を用いるのが良いことが示されている。[54] τ_{max} については、全電子計算の場合には、系に含まれる最大の原子数を Z としたとき、 $\tau_{max} < 1/(3Z^2)$ であることが示唆されており、鉄フタロシアニンの場合には $Z = 26(\text{Fe})$ であるから、刻み時間をは $\tau_{max} = 2.0 \times 10^{-4}$ とした。各刻み時間に対して、8:1の蓄積数比で統計的サンプリングを行うのが統計的効率を最大化することが示されており [54]、本研究でもこの指針に従った。刻み時間 τ_1, τ_2 に対するエネルギー値を E_1, E_2 、分散値を σ_1^2, σ_2^2 とすると、 $\tau \rightarrow 0$ への内挿値は、エネルギー、分散、夫々に対し、

$$E = \frac{\tau_2 E_1 - \tau_1 E_2}{\tau_2 - \tau_1}, \Delta^2 = \frac{\Delta_1^2 \tau_2^2 + \Delta_2^2 \tau_1^2}{(\tau_2 - \tau_1)^2}. \quad (4.1)$$

と与えられ、以降の最終結果ではこの内挿値を採用している。

4.3.3 配位数制御誤差

量子拡散モンテカルロ法では、波動関数を離散的に表現する配位の数を目標配位数というパラメータで調整する。局所エネルギー E_L をエネルギーカットオフ E_T から $E_L - E_T$ に置き換え、配位数が目標配位数を上回る(下回る)場合にエネルギーカットオフを大きく(小さく)することにより、配位数に負のフィードバックを与え、配位数を目標配位数周りに保つ。上記の操作は、配位数制御誤差と呼ばれる誤差を生じさせることが知られている。此のエラーには、目標配位数の増加により小さくなる性質がある。またこれを打ち消すための方策としてリウエイティング (re-weighting) 法が提案されており、目標配位数を1000程度にとり、此の手法と組み合わせることで、配位数制御誤差は無視できるほど小さくなることが経験的に知られている。本研究では、計算機環境の都合上、量子拡散モンテカルロ法には640コアを用いたが、1コアあたり大凡10個の配位数が並列計算に適していることから、目標配位数を6400とした。

4.4 密度汎関数法の計算方法

本研究では、各電子配置のエネルギー比較を行いたいが、通常密度汎関数法では、自己無撞着場計算の帰結として基底電子配置のエネルギーしか得ることが出来ない。此

の問題に対し、第一原理計算パッケージ Gaussian 09[55] に実装されている機能である「guess=alter」と「scf=symm」とを並用するのが有効である。前者は初期推定の軌道を並び替えるものであり、また後者は自己無撞着場計算の過程で a_{2g} や e_g といった各既約表現に属する占有軌道の数に一定を保つものである。よって、初期推定の段階で、所望の電子配置と同じ既約表現の電子配置を与えておくことで、それぞれの電子配置に対して夫々、計算を行うことができる。その他の計算条件として、まず基底系にはクアドラプルゼータ (quadruple zeta) に属する、非常に精度の高い基底系である Def2QZVP を用いた。また、自己無撞着場計算の収束条件は Gaussian 09 のデフォルトのものとした。

第5章 結果

5.1 量子拡散モンテカルロ計算の結果

量子拡散モンテカルロ計算の微小時間誤差補正前後の結果を図 5.1 に示す。刻み時間に対する、最終的な外挿値での予見では、 A_{2g} が基底配置と予見され、これは多くの密度汎関数法による予見 [7, 8, 6] を支持している。一方、第 1 励起状態に関しては、エネルギー予見が統計的誤差の範囲で区別することができなかった。図 5.1 の顕著な点として、 $E_g(a)$ では、非常に小さいとされる微小時間幅 $\tau = 0.0004$ でも、全電子計算故、微小時間誤差が十分に収束していないように見えることが挙げられる。そのため、その他の配置では、LEE らの提案 [54] に従い、微小時間 $\tau = 0.0001, 0.0004$ から微小時間誤差の外挿見積を行ったのに対し、 $E_g(a)$ では微小時間 $\tau = 0.0001, 0.0002$ を用いた。

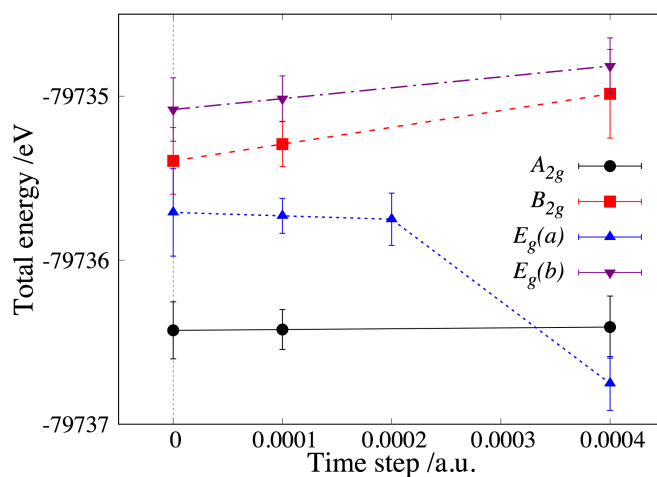


図 5.1: 鉄フタロシアニンの各電子配置に対する DMC 計算結果を示す。縦軸はトータルエネルギー、横軸は微小時間幅であり、エラーバーは統計的精度を標準偏差で表したものである。 $\tau = 0.0000$ でのデータは、2つの微小時間に対するデータから外挿して得られたものであり、 $E_g(a)$ では $\tau = 0.0001, 0.0002$ 、その他の電子配置では $\tau = 0.0001, 0.0004$ から外挿した。

5.2 ジオメトリ共通化による影響

本計算では、各電子配置の全てに共通のジオメトリ [10] を用いた。これは、試行関数として状態平均完全活性空間自己無撞着場法を用いる上で避けられない弱点であり、電子配置間での最適なジオメトリが大きく異なる場合には、電子配置間のエネルギー差の評価に対して有意に大きな誤差を与え得る。実際、エネルギー差の評価に対して当該手法から試行関数を生成することを推奨する論文 [14] 中でもこの弱点は露顕している: アクロレインに対し、状態平均完全活性空間自己無撞着場法を適用し、基底配置と励起配置とのエネルギー差が算定されたが、150 meV ほど過大評価している。論文中では説明されていないものの、電子励起に対して、C = O の結合長は 8 % [56, 57] だけ伸長するにも拘らず共通のジオメトリ [57] を用いており、各状態での構造緩和によるエネルギー利得が反映されていない事が過大評価の原因と考えるのが妥当な説明となる。本研究でも、こうした懸念がないかどうか、各配置で構造緩和させた場合のエネルギー利得を、B3LYP 交換相関汎関数を用いた密度汎関数理論の範囲内で評価した (表 5.1)。電子配置間の A_{2g} 配置を基準とする相対エネルギーは、1.3 % 以内で共通のジオメトリを用いた場合と一致した。絶対値として差は 7.7 meV 以内であり、量子拡散モンテカルロ法の統計誤差に較べてはるかに小さく、共通のジオメトリを用いることによる予見に与える影響は無視することができる。各電子配置の最適化構造間で最も差が大きく生じたのは鉄と最近接窒素との結合長であるが、それでも最大で相対パーセント 0.26 % 以内に収まっている。これは鉄ポルフィリンにおける、鉄と最近接窒素との結合長は $d_{x^2-y^2}$ 軌道の占有数でほぼ決定付けられるとする報告を支持している [58]。

表 5.1: 各電子配置に対する B3LYP 交換相関汎関数を用いた密度汎関数法での構造緩和エネルギー利得 $\Delta E_{geom.}$ 、共通のジオメトリ [10] を用いた場合との A_{2g} を基準とする相対エネルギーの差異、および、最適化ジオメトリでの鉄と最近接窒素との距離を記載。相対エネルギーに関して、共通のジオメトリを用いた場合との差異を相対パーセンテージで括弧内に示す。電子配置が E_g 対称性に属する場合には、電子密度の対称性の低下に伴い、構造の対称性が D_{2h} に低下している。このように歪みが生じた場合には、Fe-N ボンド長に関して、長短それぞれの値を載せた。

	$\Delta E_{geom.}$	Fe-N bond length / Å
A_{2g}	-0.0 meV	1.949 Å
B_{2g}	-4.7 meV (-1.3 %)	1.946 Å
$E_g(a)$	-1.1 meV (-1.2 %)	1.946 Å/1.950 Å
$E_g(b)$	-7.7 meV (-1.0 %)	1.941 Å/1.951 Å

5.3 密度汎関数法の予見不定性

図 5.2 に、各種汎関数による密度汎関数法の結果、完全活性空間自己無撞着場法、量子拡散モンテカルロ法の結果の比較を示す。まず分かるのは、完全活性空間自己無撞着場法や量子拡散モンテカルロ法と比べて、密度汎関数法ではエネルギー差を全体的に過小評価する傾向が見て取れる。これは DFT によるギャップ過小評価など、一般的に見られる励起エネルギー過小評価の傾向と符合する。密度汎関数法の多くは、拡散量子モンテカルロ法と同様に A_{2g} を基底配置と予見する傾向があるが、図に見られるように、 A_{2g} 以外を基底配置と予見するものも有り、こうした交換相関汎関数の違いによる不定性は以前から指摘されている [33, 8, 9]。量子拡散モンテカルロ法の示す「N字型」の予見パターンを、最も信頼性の高い参照標準予見と信じれば、密度汎関数法で、この予見を得るためには、交換効果、特に短距離交換効果に対するフォック項の寄与が重要であることを見出した：LDA+ U [59] の計算結果では、計算されている U の範囲で、 $E_g(a)$ が最安定予見ではあるものの、 U が大きくなるにつれて、 A_{2g} がより安定化し、予見パターンが「N字型」に近づく事がわかる。ハバード U 補正は、短距離交換の取り込みに相当するものであり、すなわち、交換効果が A_{2g} を安定化しているといえる。

交換相互作用の影響は、ハイブリッド汎関数 [60] を用いた結果からも見て取れる。図 5.2 に示す M06 汎関数セットを用いた結果では、フォック項の割合が、M06-L(0%) → M06(27%) → M06-2X(54%) と増すにつれ、予見が「N字型」に近づいており、これは LDA + U における交換相互作用の影響と符合した傾向である。M11 セットでは、交換相互作用が更に短距離交換、長距離交換に切り分けられて考慮されている。M06-2X 汎関数と M11 汎関数は、ともに、フォック項寄与を夫々、54%、42.8%と同程度に含んでいるが、長距離交換効果に対する寄与は、M06-2X では 54%、M11 では 100%と大きく異なる。この差異は、しかしながら、N字型には影響を与えていない。したがって、N字型に与する交換相互作用は、短距離交換である事が示唆される。此の事は、鉄フタロシアニンを、理想化された孤立系でなく、より現実的な周期的分子結晶系に対し、密度汎関数法を適用するのを勇気づけるものである。何故ならば、周期系を扱う際に、長距離交換評価を真面目に実行する事は多大な計算コストが要求されるが、短距離交換だけであれば、計算コストを大幅に削減出来るからである。

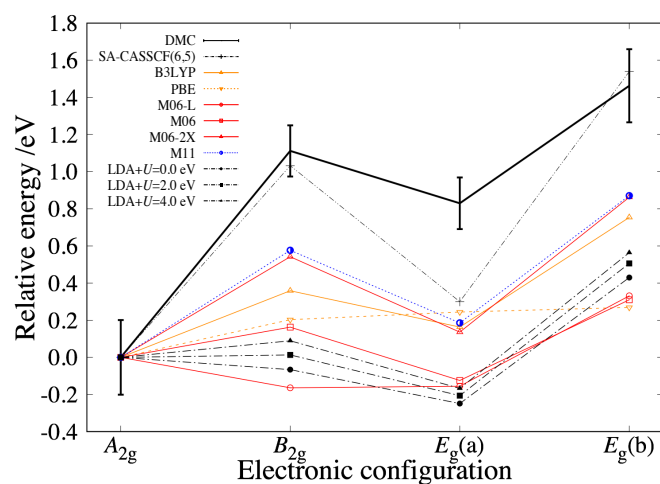


図 5.2: 各種電子状態計算手法による各電子配置の相対エネルギー予見の結果。各電子配置のエネルギーを、 A_{2g} 配置からの相対エネルギーとして表す。各手法の計算結果は、量子拡散モンテカルロ法が黒色太線、状態平均完全活性空間自己無撞着場法が黒色二点鎖線、B3LYP、および、PBE がそれぞれ橙色の実線、および、破線、M11、および、M06 汎関数を用いた密度汎関数法がそれぞれ青色点線、および、赤色実線、LDA=U が一点鎖線に対応する。

第6章 考察

6.1 密度汎関数法の予見傾向

6.1.1 密度汎関数法による相対エネルギーの過小評価

密度汎関数法は、ハートリー・フォック法における交換項を交換相関汎関数で置換したものに相当し、ハートリー・フォック法では非局所関数として与えられていた交換項が局所汎関数で置き換えられてしまうことで交換利得の評価を十分に行うことができない。この場合、§ 3.4.4 で述べたように、自己相互作用を十分に打ち消すことができないため、ある一つの状態に着目した場合には、そのエネルギー値の過大評価に繋がるといえる。一方で、電子状態間のエネルギー差に着目したときには、それが過小評価、もしくは、過大評価されるかということは一見して不明である。このことは一見して関連のありそうな話題として、密度汎関数法はバンドギャップを過小評価するというものがあるが、これは伝導帯の方が価電子帯よりも空間的に広く分布していることに起因するものであるため、今回の場合には当てはまらない。したがって、すべての交換相関汎関数が一様に過小評価しているのは興味深い。

6.1.2 短距離交換による「N字型」予見の理由

§ 5.3 では、短距離交換の取り込みにより、 A_{2g} と $E_g(a)$ が相対的に安定化することにより、特徴的な「N字型」の予見が現れることを述べたが、これについては以下のように説明することができる。まず、各多体状態における6個の d 電子に対して、 $a_g/e_g/b_{2g}$ の夫々における軌道内二重占有の数をカウントすると、 $1/0/1 [A_{2g}]$, $0/2/0 [B_{2g}]$, $0/1/1 [E_g(a)]$, $1/1/0 [E_g(b)]$ となり、計2つの軌道内二重占有を、どの軌道内に割り当てるかという選択となる。 U の導入で「空間的に局所化した軌道には、なるべく二重占有を作りたくない」と傾向が強くなると、 xy 面内に広がった b_{2g} 軌道に二重占有を分担した方が空間的局所性を避けることが出来るので、したがって、 A_{2g} と $E_g(a)$ が相対的に安定化する事が期待され、これが件の「N字型」に相当する。ハイブリッド汎関数でも、短い距離での相互作用に対し、ハートリー・フォック交換項導入により「N字型」が際立っている。

次に、 A_{2g} と $E_g(a)$ とで、どちらが安定になるかという事であるが、これは、三重項状態を形成する平行スピン対の配置に注目すれば説明が可能かもしれない。 A_{2g} では、 $d_{zx,yz}$ 内に入った2つの平行スピン対が三重項状態を形成する。一方、 $E_g(a)$ では、 d_{z^2} の電子

と $d_{zx,yz}$ の電子が此の対を形成する。これら 2 電子間の交換利得は、直感的ではあるが、互いの軌道が縮退していたほうが大きいものと期待され、この事が A_{2g} 状態をより安定化していると説明できるのかもしれない。

6.1.3 実験との対応

§ 1.1.1 で述べたように、本計算と直接比較可能な「非相対論/孤立系」の基底状態を実現する実験は存在しないが、気体の鉄フタロシアニンに対する電子励起スペクトルの実験 [61] は、孤立系計算と実験とを比較出来る唯一の舞台提供といえるだろう。ここでは、B3LYP や PBE を用いた密度汎関数法によるスペクトル計算と実験とが比較されており、B3LYP の場合の結果が、実験と良く一致することを結論づけている [61](図 6.1)。我々の図 5.2 では、交換効果が含まれる B3LYP が、そうでない PBE と比べて、N 字形状の再現性が良く、この一致傾向とよく符合しており、このことは、間接的にはあるが、本研究結果と実験事実との一致を支持するものである。更に古い仕事では、溶液中に固溶した鉄フタロシアニンを対象に対し、その電子励起スペクトルを実験的に調べ、同様に A_{2g} が基底配置であることを結論付けている [62]。我々の知る限り、配位子の影響の少ない鉄フタロシアニンを対象とする実験は上記 2 つのみであり、孤立分子の基底配置は A_{2g} であるとして実験的にもコンセンサスが得られているようにみえる。

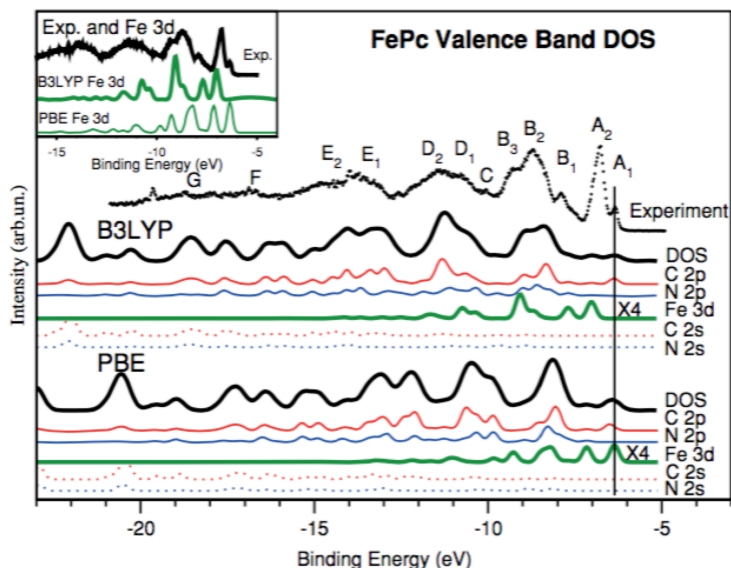


図 6.1: B3LYP、および、PBE を用いた密度汎関数法による、鉄フタロシアニンの電子励起スペクトルの実験との比較。文献 [61] の図 2 より引用。

6.2 配位子場理論に基づくモデルとの齟齬

6.2.1 第一原理計算か配位子場理論か？

前節で述べたように、実験的にも第一原理計算的にも、孤立鉄フタロシアニンの基底電子配置は ${}^3A_{2g}$ であることが支持される。一方、Kuz'min らの配位子場理論に基づくモデル [11] では、 ${}^3A_{2g}$ の基底配置は可能性として存在していない (図 6.2)。この一見した齟齬については、彼らのモデルにおけるパラメタ自由度が2つとなっている事に注目して考察を進めることが出来る。第一原理計算における交換相関汎関数の実用近似とは違い、配位子場理論では、相互作用は近似なく扱われ、帰結される厳密な基底配置は、 D_{4h} 対称性下では、3つのパラメタ D_q, D_s, D_t で規定される [16, 4]。Kuz'min らの取扱いは、この配位子場理論を基にしているため、「厳密解 v.s. 交換相関相互作用の近似」という絵面が先に目に入ってしまいがちである。このため、「配位子場理論と矛盾する第一原理計算」として第一原理計算の結論が説得力を欠いた状況が続いてきた。量子拡散モンテカルロ法は「交換相関相互作用の近似」による説得力のなさを相当程度解消するので、第一原理計算の ${}^3A_{2g}$ は、より説得力を回復し、改めて、Kuz'min らの配位子場理論に対する再検証を促す事が出来る。

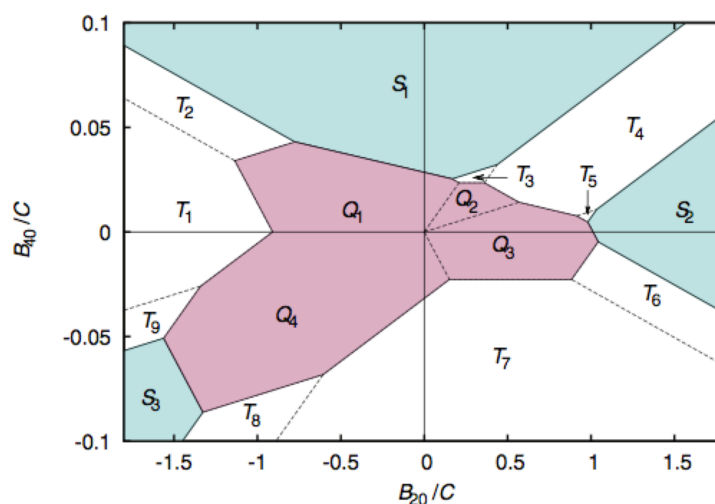


図 6.2: スーパーポジション模型の下での FePc の基底電子配置予見を、配位子場パラメータに対してマッピングしたもの。Kuz'min らの論文 [11] の図 3 より引用。 $E_g(a)$, B_{2g} , $E_g(b)$ はそれぞれ T_3 , T_4 , T_5 に基底配置として出現しているが、三重項状態で唯一 A_{2g} はどこにも現れていない。

6.2.2 配位子場理論とスーパーポジションモデル

元々の配位子場モデルで、3パラメタで規定される基底配置は、Kuz'minらの理論では、2パラメタの平面内で規定されているが、これは、スーパーポジションモデル [17] という近似に由来する、拘束条件 $D_t = (2/35) \cdot 10D_q$ より、パラメタ自由度が一つ減っているためであると気付く。実際、3パラメタで基底配置を扱った仕事では、 ${}^3A_{2g}$ は基底状態の可能性として存在している (6.3)。したがって此処に、密度汎関数法での交換相関汎関数に疑いの目を向けるよりも、むしろ、スーパーポジションモデル [17] の妥当性に疑いの目を向けるという着眼点に至ることが出来る。スーパーポジションモデルでパラメタ数を1つ減じる際に設けられた仮定には、

- (a) 再近接の配位子しか考慮しない、
 - (b) ある配位子からの寄与は、配位子の種類と配位子との距離のみから決まる、
 - (c) 各配位子からの寄与は独立であり、配位子場はこれらの和として与えられる、
 - (d) ある配位子からの寄与は、その配位子と金属とをつなぐ軸に対して回転対称である、
- の4つがある。一方、第一原理で実際に分子軌道を評価すると、上記の前提 (d) は成立しない。図 6.4 に、状態平均完全活性空間自己無撞着場法から得られた e_g 軌道を示す。配位子場由来の分子軌道は軸対称からは大きく崩れた形状をしている事が分かる。

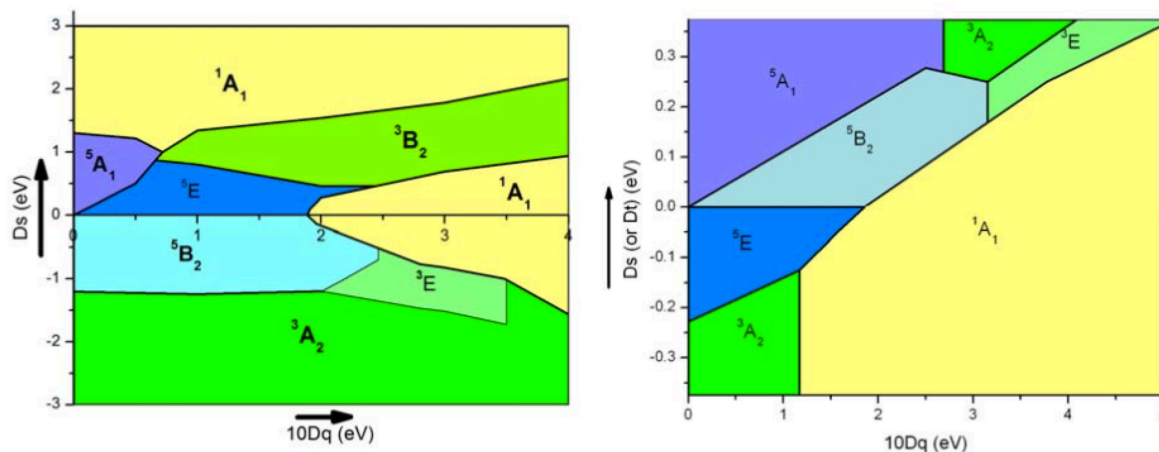


図 6.3: FePc の基底電子配置をマッピングした三次元パラメータ空間の二次元断面図。Miedema らの論文 [16] の図 2 より引用。 A_{2g} 配置は 3A_2 に基底配置として現れている。

6.2.3 A_{2g} 基底電子状態の可能性排除の理由

軸対称の仮定 (d) の有無で、何故、 ${}^3A_{2g}$ 状態が基底状態から排除されるまでに影響を受けるのかについて、ある程度の考察を行うことが出来る。 ${}^3A_{2g}$ 状態は、他の状態に比べ

て特に e_g 軌道の占有が少ないため、 e_g 軌道準位の大小が、 ${}^3A_{2g}$ 状態の、他の状態への相対的な安定性に大きく影響する。図 6.4 の e_g 軌道を見ると、鉄の再隣接窒素は、両脇の炭素と強く p_z 軌道を π カップリングさせて分子平面内に広がり、軸対称から大きく分布を変化させている。大きな広がり、 $3d$ 軌道と逆位相で重なり、反結合軌道としてエネルギーを大きく不安定化させる。スーパーポジションモデルの仮定では、配位子場は最近接の N までしか考慮せず、こうした機構は全く記述されない。 b_{2g} 軌道についても、Fig 6.4 に見るように、最近接の N を超えて、軌道が外側に漏れ逃げることでエネルギーを安定化している。こうした機構もスーパーポジションモデルの仮定では考慮されない。 ${}^3A_{2g}$ は、上記のようにして不安定な反結合軌道への占有をなるべく少なくし、一方、安定化した b_{2g} 軌道に占有を移して安定化された状態といえる。こうした安定化機構が反映されないスーパーポジションモデルでは、 ${}^3A_{2g}$ が一番割りを食って、元々3パラメタの際には残っていた基底状態の可能性が消え去ってしまうのであろう。

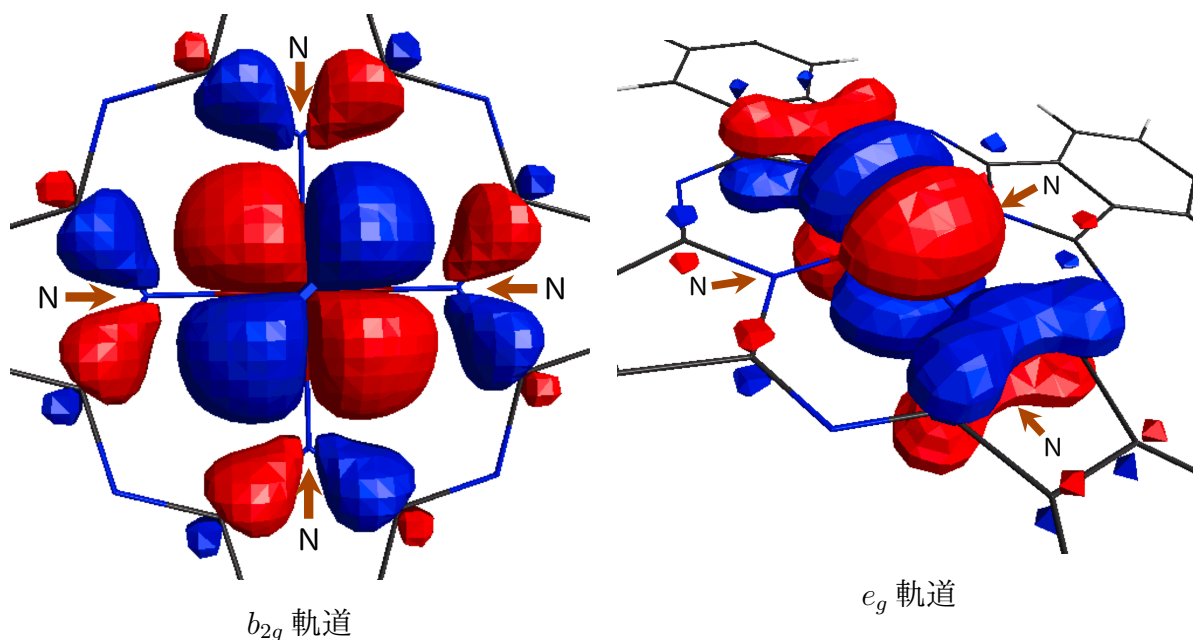


図 6.4: 鉄の $3d$ 軌道の図。左図、右図はそれぞれ b_{2g} 軌道、 e_g 軌道を図示したもの。状態平均完全活性空間自己無撞着場法より算定した。赤色、青色では、それぞれ軌道関数の符号の違いに対応している。

第7章 結論

本研究では、量子拡散モンテカルロ法を用いて、 D_{4h} の対称性を持つ孤立鉄フタロシアニンの基底状態の同定を行った。多くの第一原理計算が A_{2g} を予見するが[7, 8, 6]、配位子場モデルに基づく予見では、そのような可能性は否定されている[11]。永く、「近似した交換相関汎関数」v.s.「配位子場理論による厳密な運用」という構図が支配的で、齟齬の解明が進まなかった。本研究の量子拡散モンテカルロ法を用いて此迄の予見不定性を解明し、 A_{2g} が改めて基底状態として確認された。第一原理と配位子場理論との一見した齟齬が明確な問題として浮き彫りにし、予見における重要な要因を明らかにした。密度汎関数法における交換相関汎関数の予見傾向を量子拡散モンテカルロ法の結果と比較することで、正しい基底状態を記述する上での短距離交換の重要性を明らかにした。そこでは、基底状態電子配置の相対的な安定性が、局所的軌道への二重占有によるエネルギー損や、平行スピン対の交換利得から理解された。スーパーポジション模型が A_{2g} を排する理由についても、第一原理による分子軌道形状から考察された。スーパーポジション模型において、元来の3パラメータ記述を、2パラメータに落とす際に設けられた近似仮定が、 A_{2g} 状態での軌道形状によるエネルギー安定化機構を記述出来ないために、 A_{2g} の基底状態が可能性から外れてしまう事が明らかにされた。

遷移金属四配位錯体は、酸素還元触媒として有望視されており、鉄フタロシアニンは、その典型的なものとして知られている。酸素分子の還元反応は、遷移金属周囲に局所化された3d電子によるものであり、よって、触媒反応は3d電子配置に大きく左右される[63]。本研究は、動的相関と静的相関とを交換相関汎関数無しで明示的に取り込み、孤立系の基底電子状態を信頼性良く評価しており、酸素分子の還元反応の機構解明につながる事が期待できる。酸素分子の還元反応解明には、第一原理分子動力学法[64]が期待されるシミュレーション手法となるが、先程述べたように、本研究では密度汎関数法による電子配置の予見には短距離交換の取り込みが重要であることを明らかにしており、このことはポテンシャル算定に用いる交換相関汎関数の選定に対して重要な指針を与えている。

付録; 射影演算の伝搬形式の導出

式 (3.30) に従う波動関数の微小時間幅 $\delta\tau$ の時間発展は

$$\Phi(\vec{R}, \tau + \delta\tau) = \exp\{-\hat{H}(\vec{R})\delta\tau\} \Phi(\vec{R}, \tau) \quad (7.1)$$

と書けるが、これをプログラムで実装すべく位置固有状態 $|\vec{R}\rangle$ の完全性関係を用いて以下のような伝搬形式に書き換える:

$$\Phi(\vec{R}, \tau + \delta\tau) = \int d\vec{R}' \cdot G(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) \langle \vec{R}' | \Phi(\tau) \rangle \quad (7.2)$$

$$G(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) = \langle \vec{R} | \exp(-\hat{H}\delta\tau) | \vec{R}' \rangle \quad (7.3)$$

波動関数 $\Phi(\vec{R}, \tau)$ を表現するヒストグラムを与える電子配置の組 $\{\vec{R}_i\}_{i=1,2,3,\dots}$ を伝搬子 $G(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau)$ に従って駆動することで、波動関数の時間発展を記述できる。以降は伝搬子 $G(\vec{R} \rightarrow \vec{R}', \tau)$ の具体的な表式の導出に傾注する。ハミルトニアン \hat{H} はポテンシャル項 \hat{V} と運動エネルギー項 \hat{T} の和 $\hat{H} = \hat{V} + \hat{T}$ として与えられる。これを式 (7.3) に代入し以下のように式展開する:

$$G(\vec{R} \rightarrow \vec{R}', \delta\tau) = \langle \vec{R} | \exp\left(-\frac{1}{2}\hat{V}\delta\tau\right) \cdot \exp(-\hat{T}\delta\tau) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\hat{V}\delta\tau\right) | \vec{R}' \rangle + O(\delta\tau^3) \quad (7.4)$$

ここで用いた演算子の指数関数展開を鈴木-トロッター展開といい、テイラー展開を利用し指数関数を地道に展開することで容易に導くことができる。時間発展を微小時間 $\delta\tau$ に分割して実行するのは当該展開公式を利用するためである。 $O(\delta\tau^3)$ の無視により微小時間幅誤差が生じるが、これは §5 で述べている通り線形外挿により近似的に排除することができる。ポテンシャル \hat{V} は位置 $|\vec{R}\rangle$ の表示では単なる定数なので

$$G(\vec{R} \rightarrow \vec{R}', \delta\tau) = \exp\left(-\frac{1}{2}V(\vec{R})\delta\tau\right) \langle \vec{R} | \exp(-\hat{T}\delta\tau) | \vec{R}' \rangle \exp\left(-\frac{1}{2}V(\vec{R}')\delta\tau\right) \quad (7.5)$$

となる。以降は運動エネルギー \hat{T} のブラケットを処理する。当該項は運動量固有状態 $|\vec{P}\rangle$ の完全性関係より

$$\langle \vec{R} | \exp(-\hat{T}\delta\tau) | \vec{R}' \rangle = \int \int d\vec{P} d\vec{P}' \cdot \langle \vec{R} | \vec{P} \rangle \langle \vec{P} | \exp(-\hat{T}\delta\tau) | \vec{P}' \rangle \langle \vec{P}' | \vec{R}' \rangle \quad (7.6)$$

と変形できるが、ここで運動エネルギーの運動量表示は $\hat{T}(\vec{P}) = |\vec{P}|^2/2$ (\vec{p} は各電子の運動量演算子) であること、位置固有状態と運動量固有状態の内積は $\langle \vec{R} | \vec{P} \rangle = (1/2\pi)^{3N/2} \exp(i\vec{R} \cdot \vec{P})$ と与えられる [65] ことから、式 (7.6) は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \langle \vec{R} | \exp(-\hat{T}\delta\tau) | \vec{R}' \rangle &= \int \int d\vec{P} d\vec{P}' \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{(3N)} \exp\left(i\left[\vec{P} \cdot \vec{R} - \vec{P}' \cdot \vec{R}'\right]\right) \exp\left(-\frac{\delta\tau}{2} \vec{P}'^2\right) \\ &\quad \cdot \delta(\vec{P} - \vec{P}') \\ &= \int d\vec{P} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{(3N)} \exp\left(i\vec{P} \cdot [\vec{R} - \vec{R}']\right) \exp\left(-\frac{\delta\tau}{2} \vec{P}^2\right) \end{aligned} \quad (7.7)$$

これを \vec{P} について平方完成すると

$$\langle \vec{R} | \exp(-\hat{T}\delta\tau) | \vec{R}' \rangle = \int d\vec{P} \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{(3N)} \exp\left(-\frac{|\vec{R} - \vec{R}'|^2}{2\delta\tau}\right) \exp\left(-\frac{\delta\tau}{2} \left\{ \vec{P} - \frac{i}{\delta\tau} (\vec{R} - \vec{R}') \right\}^2\right) \quad (7.8)$$

となるが、運動量演算子 \vec{P} の積分区間は $(-\infty, \infty)$ なので複素ガウス積分の公式を適用でき、最終的に式 (7.6) は

$$\langle \vec{R} | \exp(-\hat{T}\delta\tau) | \vec{R}' \rangle = \left(\frac{1}{2\pi\delta\tau}\right)^{(3N)/2} \exp\left(-\frac{|\vec{R} - \vec{R}'|^2}{2\delta\tau}\right) \quad (7.9)$$

となる。翻って、これを式 (7.3) に代入すれば、式 (7.2) の微小時間発展は

$$\begin{aligned} \Phi(\vec{R}, \tau + \delta\tau) &= \int d\vec{R}' \cdot G_D(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) G_B(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) \langle \vec{R}' | \Phi(\tau) \rangle \\ G_D(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) &= \left(\frac{1}{2\pi\delta\tau}\right)^{(3N)/2} \exp\left(-\frac{|\vec{R} - \vec{R}'|^2}{2\delta\tau}\right) \end{aligned} \quad (7.10)$$

$$G_B(\vec{R}' \rightarrow \vec{R}, \delta\tau) = \exp\left(-\frac{\delta\tau}{2} [V(\vec{R}) + V(\vec{R}')] \right) \quad (7.11)$$

となり、式 (3.33) が導かれる。

謝辞

本研究は、著者が北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科の博士前期/後期過程を通して、前園 涼教授の指導のもとに行った研究成果をまとめたものであります。主指導教員の前園 涼教授には、学位論文指導のみならず、4年半に亘る学生生活全般に関して、大変厳しいながらも暖かい指導を賜りました。この場を借りて感謝申し上げます。本学位論文の審査をご担当された本学の東条 敏教授、大島 義文教授、本郷 研太准教授、大阪大学の小口 多美夫教授には、大変有益なコメントを賜りました。また、本学の金子 峰雄教授には、副指導教員として、修士の頃より長い間、大変お世話になりました。インド理科大学院の E.D. Jemmis 教授には、同大学院滞在中に大変有益なアドバイスを頂きました。また、同大学院の J. Joy 博士には、インドでの生活から研究活動に亘り、親身に助けて頂きました。物質・材料研究機構の寺倉清之先生には、研究テーマを提供して頂き、またメールにてのアドバイスやスライドを送付頂いたり、大変有益な情報を頂きました。また、共著者の Z. Hou 先生には、計算結果の議論や考察に関するメールのやり取りに、迅速かつ的確な回答を下さり、本学位論文をまとめる上で 大変有益な寄与を賜りました。また、理化学研究所の川島雪生先生からは、計算に欠かせない軌道の初期推定を提供して頂きました。大変感謝しております。

本研究は、多大な計算コストを要するものであり、その遂行にあたっては本学情報社会基盤研究センターの全学共用計算機である xc30/40 の資源が不可欠でありました。当該計算機群の安定稼働を日々確保頂いている同センターの職員の方々にも謝意を表します。素晴らしいスタッフ、先輩、同期、後輩に恵まれて合計5年間の学生時代を過ごすことができ、本当に嬉しく思っています。すべての方の名前を挙げることはできませんが、ここに感謝の意を表明し、学位論文を書き終えたいと思います。最後になりましたが、これまで私を育て、大学院生活を陰ながら応援し、時には励ましてくれた両親に心から感謝します。

参考文献

- [1] A. G. Dandridge, H. A. Drescher, and J. Thomas. *British Patent*, 322169 (1929).
- [2] G. Filoti, M.D. Kuz'min, and J. Bartolemé. “Mössbauer study of the hyperfine interactions and spin dynamics in α -iron(II) phthalocyanine.” *Phys. Rev. B* **74**, 134420 (2006).
- [3] N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, and N. Takagi. “Adsorption-induced switching of magnetic anisotropy in a single iron(II) phthalocyanine molecule on an oxidized Cu(110) surface.” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).
- [4] J. Fernández-Rodríguez, B. Toby, and M. Veenendaal. “Mixed configuration ground state in iron(II) phthalocyanine.” *Phys. Rev. B* **91**, 214427 (2015).
- [5] T. Kroll, R. Kraus, R. Schönfelder, V. Y. Aristov, O. V. Molodtsova, P. Hoffmann, and M. Knupfer. “Transition metal phthalocyanines: Insight into the electronic structure from soft x-ray spectroscopy.” *J. Chem. Phys.* **137**, 054306 (2012).
- [6] K. Nakamura, Y. Kitaoka, T. Akiyama, and Tomonori Ito. “Constraint density functional calculations for multiplets in a ligand-field applied to Fe-phthalocyanine.” *Phys. Rev. B* **85**, 235129 (2012).
- [7] M.-S. Liao and S. Scheiner. “Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg.” *J. Chem. Phys.* **114**, 9780 (2001).
- [8] N. Marom and L. Kronik. “Density functional theory of transition metal phthalocyanines, II: electronic structure of mnpc and FePc-symmetry and symmetry breaking.” *Appl. Phys.* **95**, 165 (2009).
- [9] M. D. Kuz'min, R. Hayn, and V. Oison. *Ab initio* calculated XANES and XMCD spectra of Fe(II) phthalocyanine. *Phys. Rev. B* **79**, 024413 (2009).
- [10] M. Sumimoto, Y. Kawashima, K. Hori, and H. Fujimoto. “Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines by Z. Liu *et al.*” *Spect. Acta A* **71**, 286 (2008).

- [11] M. D. Kuz'min, A. Savoyant, and R. Hayn. "Ligand field parameters and the ground state of Fe(II) phthalocyanine." *J. Chem. Phys.* **138**, 244308 (2013).
- [12] B. W. Dale, R. J. P. Williams, C. E. Johnson, and T. L. Thorp. " $S = 1$ Spin State of Divalent Iron. I. Magnetic Properties of Phthalocyanine Iron (II)." *J. Chem. Phys.* **49**, 3441 (1968).
- [13] A. Aspulu-Guzik, O. E. Akramine, J. C. Grossman, and W. A. Lester. "Quantum Monte Carlo for electronic excitations of free-base porphyrin." *J. Chem. Phys.* **120**, 3049 (2004).
- [14] T. Bouabça, N.B. Amor, D. Maynau, and M. Caffarel. A study of the fixed-node error in Quantum Monte Carlo calculations of electronic transitions: The case of the singlet $n \rightarrow \pi^*$ (CO) transition of the acrolein." *J. Chem. Phys.* **130**, 114107 (2009).
- [15] M.S. Liao, J.D. Watts, and M.J. Huang. "Assessment of the performance of density-functional methods for calculations on iron porphyrins and related compounds." *J. Comput. Chem.* **13**, 1577 (2006).
- [16] P. S Miedema, S. Stepanow, P. Gambardella, and F. M. F. de Groot. "2p x-ray absorption of iron-phthalocyanine." *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012143 (2009).
- [17] D. J. Newman and B. Ng. "The superposition model of crystal fields." *Rep. Prog. Phys.* **52**, 699 (1989).
- [18] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. L. Ríos. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 023201 (2010).
- [19] 杉本 拓也. 修士論文「量子モンテカルロ法計算用途の遷移金属元素ノルム保存型擬ポテンシャルに関する研究」(2014).
- [20] R. M. マーチン. 「物質の電子状態」丸善出版 (2010).
- [21] 赤井 久純, 白井 光雲. 「密度汎関数法の発展」シュプリンガー・ジャパン (2011).
- [22] 笠井 秀明, 吉田 博, 赤井 久純. 「計算機マテリアルデザイン入門」大阪大学出版会 (2005).
- [23] 高田 康民. 「多体問題特論」朝倉書店 (2009).
- [24] 永瀬 茂, 平尾 公彦. 「分子理論の展開」岩波書店 (2002).
- [25] R. Hirohashi, K. Sakamoto, and E. Okumura. "Phthalocyanine as Functional Dye." *Industrial Publishing & Consulting Inc.* (2004).

- [26] L. Klemm and W. Klemm. *J. Prakt. Chem.* **143**, 82 (1935).
- [27] S. P. Sellers, B. J. Korte, J. P. Fitzgerald, W. M. Reiff, and G. T. Yee. “Canted ferromagnetism and other magnetic phenomena in square-planar, neutral manganese(II) and iron(II) octaethyltetraazaporphyrins.” *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4662 (1998).
- [28] G. T. Yee, B. J. Korte, S. P. Sellers, W. M. Reiff, and C. M. Frommen. “An internal hyperfine field of 62.4 T in ferromagnetically ordered α -iron(II) octaethyltetraazaporphyrin.” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **335**, 23 (1999).
- [29] J. Bartolomeé, F. Bartolomé, L. M. García, G. Filoti, T. Gredig, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, and J. C. Cezar. “Highly unquenched orbital moment in textured fe-phthalocyanine thin films.” *Phys. Rev. B* **81**, 195405 (2010).
- [30] M. Evangelisti, J. Bartolomeé and L. J. de Jongh, and G. Filoti. “Magnetic properties of α -iron(I) phthalocyanine.” *Phys. Rev. B* **66**, 144410 (2002).
- [31] E. Kuzmann, A. Nath, V. Chechersky, S. Li, Y. Wei, X. Chen, J. Li, Z. Homonnay, M. Gál, V. K. Garg, Z. lencsár, and A. Vértés. “Mössbauer Study of Oxygenated Iron-Phthalocyanines, a Precursor of Magnetic Storage Material” Springer Netherlands, Dordrecht (2002).
- [32] I. Bidermane, J. Lüder, R. Totani, C. Grazioli, M. de Simone, M. Coreno, A. Kivimäki, J. Åhlund, L. Lozzi, B. Brena, and C. Puglia. “Characterization of gas phase iron phthalocyanine with x-ray photoelectron and absorption spectroscopies.” *physica status solidi (b)* **252**, 1259 (2015).
- [33] P. A. Reynolds and B. N. Figgis. “Metal phthalocyanine ground states: Covalence and ab initio calculation of spin and charge densities.” *Inorg. Chem.* **30**, 2294 (1991).
- [34] M. S. Liao, J. D. Watts, and M. J. Huang, “Effects of peripheral substituents and axial ligands on the electronic structure and properties of cobalt porphyrins.” *J Phys. Chem. A* **109**, 11996 (2005).
- [35] A. Droghetti, D. Alfe, and S. Sanvit, “Assessment of density functional theory for iron(II) molecules across the spin-crossover transition.” *J Chem. Phys.* **137**, 124303 (2012).
- [36] H.A. Bethe. *Ann. Phys.* **3**, 133 (1929).
- [37] 常田 貴夫. 「密度汎関数法の基礎」 講談社 (2012).
- [38] 笠井 秀明, 坂上 護. 「表面界面の物理」 朝倉書店 (2013).

- [39] Y. Zhao and D.G. Truhlar. “A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions.” *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- [40] Y. Zhao and D.G. Truhlar. “Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States.” *J. Phys. Chem. A* **110**, 13126 (2006).
- [41] Y. Zhao and D.G. Truhlar. “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.” *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- [42] R. Peverati and D.G. Truhlar. “Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation.” *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2810 (2011).
- [43] R. Peverati and D.G. Truhlar. “M11-L: A Local Density Functional That Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics.” *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 117 (2012).
- [44] R. Peverati and D.G. Truhlar. “An improved and broadly accurate local approximation to the exchange-correlation density functional: The MN12-L functional for electronic structure calculations in chemistry and physics.” *Royal Soc. Chemistry* **14**, 13171 (2012).
- [45] R. Peverati and D.G. Truhlar. “Screened-exchange density functionals with broad accuracy for chemistry and solid-state physics.” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16187 (2012).
- [46] B. L. Hammond, W. A. Lester, and P. J. Reynolds. “Monte Carlo methods in ab initio quantum chemistry” *World Scientific* (1994).
- [47] Tosio Kato. “On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics.”, *Communications on Pure and Applied Mathematics* **10**, 151 (1957).
- [48] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. “Quantum monte carlo simulations of solids.” *Rev. Mod. Phys.* **73**, 33 (2001).
- [49] R. J. Needs, M. D. Towler, N. D. Drummond, and P. L. Rios. “Continuum variational and diffusion quantum monte carlo calculations.” *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 023201 (2010).

- [50] Gordon, M. S. and Schmidt, M. W. “Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later.” *Elsevier* (2010).
- [51] J. F. Kirner, W. Dow, and W. R. Scheidt. “Molecular stereochemistry of two intermediate-spin complexes. iron(II) phthalocyanine and manganese(II) phthalocyanine.” *Inorganic Chemistry* **15**, 1685 (1976).
- [52] N. D. Drummond and R. J. Needs. “Variance-minimization scheme for optimizing jastrow factors.” *Phys. Rev. B* **72**, 085124 (2005).
- [53] A. Ma, M. D. Towler, N. D. Drummond, and R. J. Needs. “Scheme for adding electron nucleus cusps to gaussian orbitals.” *J. Chem. Phys.* **122**, 224322 (2005).
- [54] R. M. Lee, G. J. Conduit, N. Nemeč, P. López Ríos, and N. D. Drummond. “Strategies for improving the efficiency of quantum monte carlo calculations.” *Phys. Rev. E* **83**, 066706 (2011).
- [55] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. “Gaussian 09 Revision D.01.” *Gaussian Inc. Wallingford CT* (2009).
- [56] K. Inuzuka. “Near ultraviolet absorption spectra of acrolein and crotonaldehyde.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **33**, 678 (1960).
- [57] C. E. Blom, G. Grassi, and A. Bauder. “Molecular structure of s-cis- and s-trans-acrolein determined by microwave spectroscopy.” *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7427 (1984).
- [58] Y.-K. Choe, T. Hashimoto, H. Nakano, and K. Hirao. “Theoretical study of the electronic ground state of iron(I) porphine.” *Chem. phys. Lett.* **295**, 380 (1998).

- [59] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni. “Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda1u description of correlated systems.” *Int. J. Quant. Chem.* **114**, 14 (2014).
- [60] R. Peverati and D. G. Truhlar. “Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics.” *Phil. Trans. R. Soc. A* **372** (2014).
- [61] B. Brena, C. Puglia, M. de Simone, M. Coreno, K. Tarafder, V. Feyer, R. Banerjee, E. Gdotothelid, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson. “Valence-band electronic structure of iron phthalocyanine: An experimental and theoretical photoelectron spectroscopy study.” *J. Chem. Phys.* **134**, 074312 (2011).
- [62] M. J. Stillman and A. J. Thomson. “Assignment of the charge-transfer bands in some metal phthalocyanines. evidence for the $S = 1$ state of iron (II) phthalocyanine in solution.” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 790 (1974).
- [63] J. Zagal, M. A. Páez, and J. F. Silva. “Fundamental Aspects on the Catalytic Activity of Metallomacrocyclics for the Electrochemical Reduction of O_2 ” *Springer New York* (2006).
- [64] R. Car and M. Parrinello. “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory.” *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [65] 桜井 純. 「現代の量子力学 (上)」 吉岡書店 (1982).