

(中京大学情報科学部, 中京大学教養部,
名古屋市立大学自然科学研究教育センター)

○秦野 やす世*, 山本 茂義, 館脇 洋

1. はじめに

波動関数の節面の数は波動関数の性格付けを行う上で非常に重要な働きをする。例えば1次元の調和振動子の波動関数においては、節面数は量子数に等しい。一般の3次元のポテンシャルでは、1次元で見られる単純な関係は保障されないが[1]、節面数が重要な数値である点は変わらない。

図1,2に水素原子軌道関数 $4d_{xy}$ の等数値面と節面を示す。この場合は節面は3個、正領域、負領域はそれぞれ4個である。

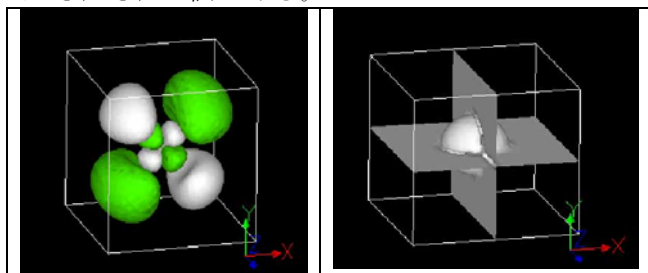


図1 $4d_{xy}$ の等数値面 図2 $4d_{xy}$ の節面

実際の分子軌道計算において、節面数を数えたり、節面数を用いて分子軌道を分類する場面は多くは無かった。理由の一つは計数が容易でない点である。我々は分子軌道の節領域 (nodal region) 数を数えるプログラムを開発した。アルゴリズムの概要を述べ、水分子、水素原子軌道関数、エチレンのリュードベリ型励起状態の帰属への適用例を示す。

2. 計数のアルゴリズム

領域の数え上げは、画像処理の分野で3次元2連結成分処理と呼ばれる方法を適用する[2]。ただし、分子軌道を基底関数の線形結合で表すために生ずる誤差の累積によるノイズの除去が必要になる。以下に手法と手順を述べる。

2.1 ラベル付け

(1) 1つ分子軌道を選び、空間を格子状に分割し、格子点での値を計算する。分子軌道法プログラム gaussian の cube 形式でファイルに格納する。

(2) 正の領域数を計測するために、格子点の値が正ならば1、ゼロ以下ならば0とした2値画像をつくる。0画素は背景となる。

(3) 正領域の中で連結した領域がいくつあるかを調べるために、“ラベル付け”という手法を適用する。1の値を持つ格子点を1つ選びラベルAをつける。これに隣り合う26個の格子点のそれぞれについて1であるかどうか調べ、1ならばラベルAをつける。次の格子点に移り、これの26近傍が1の値を持ち、かつラベルAがついていない場合は、この格子点にラベルBをつける。このようにしてすべての格子点にラベル付けを行なう。ラベルの種類数が正領域の領域数となる。

(4) 負の領域数を計測するために、格子点の値が負ならば1を、ゼロ以上ならば0とした2値画像をつくり、(3)と同様の処理をして負領域の領域数を計測する。

2.2 収縮・膨張処理

2.1で述べた処理では、誤った計測値を得ることがある。図3は、図1,2の原子軌道関数の原点を通るx-y平面上の2値画像で、白い部分が正領域である。この場合、2.1のアルゴリズムでは正領域数は1と計数される。この不都合を訂正するために、収縮・膨張処理を行なう。

(1) 正領域の境界の格子点を0と置き換えて、2.1のラベル付けを行なう。図3は図4のようになり正領域は4つの領域に分かれる。

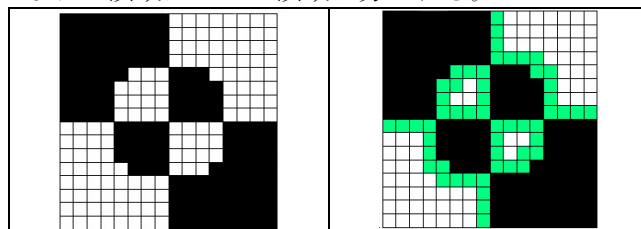


図3 $4d_{xy}$ の2値画像 図4 収縮処理

(2) 1つの正領域に接触する背景(図4では灰色の部分)の格子点のラベルを正領域のラベルと同一のラベルに付け替える。

以上で述べた「ラベル付け」、「収縮」処理は、鳥脇グループによって開発された画像処理ライブラリ「SLIP-3D」を利用した[3]。

2.3 ノイズの除去

分子軌道は多くの基底関数の線形結合で表され、重畳した数値計算の結果として得られる。図5はエチレン $3^{-1}A_u$ リュードベリ状態の MRCISD[4,5] による $2b_{3g}$ 自然軌道の等数値面図である。(a)は

*hatano@sccs.chukyo-u.ac.jp

10^{-3} , (b)は 10^{-4} である。(b)では複数個の極小領域があり、計算誤差によるノイズと見るべきものである。この極小領域内の値のピーク値は、本来の領域のピーク値より小さい。ノイズとみなす基準として、各領域のピーク値の最大に比して 10^{-2} 以下の小さな領域はノイズとみなす。

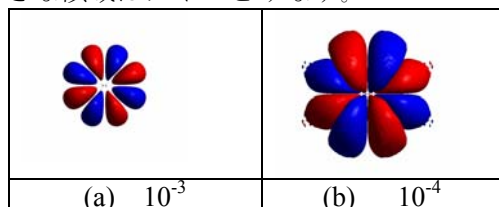


図5 $2b_{3g}$ の等数値面

3. 適用

3.1 水分子

図6は平衡核配置における水分子をSTO-3G基底でRHF計算した場合の全MOの等数値面を $-8au \sim +8au$ の範囲で表示している。薄い灰色を正領域、濃い灰色を負領域とする。正領域の数 m 、負領域の数を n としたとき、分子軌道の節領域数を $NR(m,n)$ で表わすことにする。図6には7軌道の $NR(m,n)$ の値も示した。 $2a_1$ は $NR(1,1)$ で内側に負領域があることを示している。これと同一対称性を持つ軌道 $3a_1$ が $NR(2,1)$ ではなく、 $NR(1,1)$ の値を持つのは等数値面図およびMOの係数からO原子の $2p_z$ の特徴をもつMOであると解釈できる。また、 $1b_2, 1b_1$ も $NR(1,1)$ であり、それぞれO原子の $2p_y, 2p_x$ の原子軌道関数に対応し、1つの節面をもつ軌道である。 $NR(m,n)$, 3D図, AOの係数を用いてMOの正確な構造を知ることができる。

3.2 水素原子 4f 軌道とエチレンのリュードベリ軌道

エチレンのMRCISD[4,5]計算によるリュードベリ軌道の帰属にNRを適用する。 $^1B_{2g}$ 励起状態の低い方から4つの励起状態は $1b_{3u}$ から $3b_{1u}$ への1電子励起で表される。図7は4個の励起状態における $3b_{1u}$ 自然軌道 (NO) の等数値面図を示す。CC結合を z 軸にとり、 yz 平面に4つのHを置いたときの yz 平面への投影図で、 $-40au \sim +40au$ の範囲を図示した。対称性 D_{2h} の b_{1u} は p_z と f 関数の f_{z^3} と $f_{z(x^2-y^2)}$ に限られる。図7の形状から励起状態のNOは順に、 $3p_z, 4p_z, 4f_{z^3}, 4f_{z(x^2-y^2)}$ であると同定される。一方、水素原子軌道の $3p_z, 4p_z, 4f_{z^3}, 4f_{z(x^2-y^2)}$ の節領域数はそれぞれ $NR(2,2), NR(3,3), NR(2,2), NR(4,4)$ である。本プログラムでは励起状態のNOのそれは、低い方から順に、 $NR(2,2), NR(3,3), NR(2,2), NR(2,2)$ を与える。3

状態の軌道の同定の妥当性が強化される例となっている。 $4-^1B_{2g}$ については、 $4f$ 軌道ではなく分子特有のリュードベリ状態であると推定される。

$1a_1$ NR(1,0)	$2a_1$ NR(1,1)	$1b_2$ NR(1,1)
$3a_1$ NR(1,1)	$1b_1$ NR(1,1)	$4a_1$ NR(1,1)
$2b_2$ NR(2,2)	図6 水分子軌道関数と領域数	

$1-^1B_{2g}$	$2-^1B_{2g}$	$3-^1B_{2g}$	$4-^1B_{2g}$

図7 エチレン $^1B_{2g}$ リュードベリ状態のMRCISD計算による $3b_{1u}$ NO

4. おわりに

分子軌道の節領域数を数え上げるプログラムを開発し、適用例を示した。節領域数は座標軸の取り方に依存しないトポロジカルな量であるので、分子の回転や結合乖離の場合における異なる幾何構造の分子間における対応関係を示す指標となりうる。CO分子に適用し、分子軌道の分類や性格付けに使えることを報告する。

3D画像処理ライブラリのソースコード、およびコメントを頂いた鳥脇グループに感謝する。

参考文献

- [1] Wilson, E.B. *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4870-4879.
- [2] Toriwaki, J.; Mori, K. *Lecture Notes in Computer Science, Digital and Image Geometry*; eds. Bertrand, G. et al., Springer: Berlin, 2001, 412-428. Yamamoto, S.; Tatewaki, H. *Chem. Phys.*, 2003, **295**, 47-62.
- [3] Toriwaki, J.; et al. *SLIP-3D (Subroutine Libraries for Image Processing 3D): Information Technology Center, Nagoya University, Japan.*
- [4] Yamamoto, S.; Tatewaki, H. *Chem. Phys.*, 2003, **295**, 47-62.
- [5] Yamamoto, S.; Tatewaki, H.; Diercks, G.H.D. *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, accepted.