

機関番号：10103

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550003

研究課題名 (和文) 電子対密度関数の理論と量子化学的応用

研究課題名 (英文) Theories of Electron-Pair Density Functions and Their Quantum-Chemical Applications

研究代表者

古賀 俊勝 (KOGA TOSHIKATSU)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90113688

研究成果の概要 (和文)：

電子対密度関数の理論的研究により、新たに種々の電子対空孔が存在することを発見した。また、電子対密度関数から内電子密度関数と外電子密度関数あるいは電子対動径和密度関数と電子対動径差密度関数などの新たな密度関数を誘導し、電子構造解明におけるこれらの有用性を原子系に対して報告した。

研究成果の概要 (英文)：

Based on theoretical studies of the electron-pair density function, we discovered the presence of various types of electron-electron holes. Starting from the electron-pair density, we newly introduced the inner and outer electron density functions and the electron-pair radial sum and difference density functions, and reported the usefulness of these density functions in understanding the electronic structure of atomic systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：量子化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：電子対密度関数、電子対動径密度関数、内電子密度関数、外電子密度関数、電子対空孔

1. 研究開始当初の背景

化学結合生成の起源に見られるように、「電子対」の概念は構造・反応・物性を三つの主題とする化学のすべての分野において重要な役割を果たしている。化学

の問題を量子論的に微視的視点から解明する量子化学において、原子・分子中の電子の分布や挙動は、従来、簡便的に1個の電子に対する電子密度関数を用いて考察されてきたが、その定義により、2個の電

子の間の相互作用に関する情報は平均的に含まれているに過ぎない。他方、2 個の電子の運動を直接的に反映する二電子密度関数は 6 個の変数を含むため、視覚的あるいは直感的な解析が困難である。

この難点を解決するために、1967 年、A. J. Coleman は、6 変数の二電子密度関数を簡約して、それぞれ 3 変数の関数である「電子対相対運動密度」と「電子対質量中心運動密度」を導入した。電子対相対運動密度は、任意の 2 個の電子間の相対ベクトルに対する確率密度関数であり、電子対質量中心運動密度は任意の 2 個の電子の質量中心ベクトルに対する確率密度関数である。これら二つの密度関数を総称して、「電子対密度関数」という。

電子対密度関数は、原子・分子における電子対の相対運動と全体運動を直接に把握する重要な密度関数であるにもかかわらず、今日まで、それらの理論的構造の検討も化学的応用も十分なされていない。

2. 研究の目的

本研究課題の目的とするところは、電子対密度関数の理論的構造を解明し、これらを積極的に量子化学の問題に応用することによって、原子・分子の世界における電子の運動を新しく二体問題の観点から理解することである。また、これらの研究を慣例的な位置空間だけでなく運動量空間からも進め、統一的に電子対の運動の理解を深めることである。

3. 研究の方法

(1) これまで主として、単一の Slater 行列式で波動関数が表現できる場合を取り扱ってきたが、これを波動関数が複数の Slater 行列式の線形結合で表現される場合に一般化するための理論的定式化を行った。

(2) この理論に基づいて、効率的な計算アルゴリズムを検討し、多行列式波動関数からの電子対密度関数の計算プログラムを開発した。

(3) これまで、相対距離や質量中心距離といった電子対の距離の問題を念頭において電子対密度関数の理論と応用を展開してきたが、あらたに電子対空孔や電子間の角度の問題についても考察を行った。

4. 研究成果

(1) 多電子系が空間反転対称性を持つとき、電子対の対峙空孔とは平行スピンを持つ 2 個の電子は反転中心に関して逆位置に存在しえないことを意味し、文献においてその出現が同一の反転偶奇性を持つ任意の原子軌道に対して指摘されている。空間反転対称性を持つすべての 2 電子系においては、電子対の対峙空孔が偶の反転対称性を持つすべての近似波動関数と正確な波動関数において必ず存在すると言う一般的な結果を報告した。同じことが運動量空間でも言える。電子対の対峙空孔の 3 電子以上の系への拡張も議論した。

(2) 多電子系が空間対称性を持つとき、2 個あるいはそれ以上の電子は同時に空間の特定の位置に存在することが禁止されているという空間対称性空孔の存在を示した。反転、2 回回転、および鏡映の対称性から結論される反転空孔、回転空孔、および鏡映空孔を詳細に議論した。文献で報告されている電子対対峙空孔は反転空孔の特殊な場合である。ここで発見した空間対称性空孔を簡単な原子や分子で具体的に例示した。

(3) 電子対密度関数の立場から考察すると電子密度関数は内電子密度関数と外電子密度関数の二つの成分から構成される。これらの密度関数の短距離および長距離における挙動を理論的に明らかにした。短距離では、内電子密度関数は 1 電子の性質を持ち、外電子密度関数は 2 電子の性質を持つ。しかし、長距離では、逆の性質を持つことを明らかにした。

(4) 多電子波動関数の反対称性は、同一のスピンをもついかなる 2 個の電子も空間の同じ位置に存在しえないというフェルミ空孔を結果する。電子波動関数の置換対称性構造の考察に基づいて、ある種の反対称性波動関数においては、2 個の電子は特定の曲線や曲面の上に存在しえないという電子対の曲線空孔と曲面空孔の存在とそれらの一般的性質を明らかにした。

(5) 電子対の動径空孔のより深い考察のために、電子対動径差密度関数とその姉妹関数である電子対動径和密度関数を導入した。これらの密度関数は、2 個

の電子の動径差と動径和に対する確率密度を表現する関数である。電子対動径差密度関数と電子対動径和密度関数の基本的性質を明らかにした。動径空孔の出現は、電子対動径差密度関数だけでなく電子対動径和密度関数にたいしても重要な影響を与える。具体的な数値的結果をヘリウム原子の励起状態とリチウム原子の基底状態に対して示した。

(6) 電子対密度関数の立場から考察すると電子密度関数は内電子密度関数と外電子密度関数の二つの成分から構成される。これらの密度関数をヘリウム原子の28個の1電子励起状態に対して電子相関を含むレベルで詳細に考察した。内電子密度関数と外電子密度関数の理論構造を独立粒子モデルで議論した。電子相関を含む内電子密度関数と外電子密度関数と水素類似動径密度を極値特性や類似性指標に基づいて解析すると、内電子密度関数はヘリウムカチオンの1s密度を表し、外電子密度関数は電子密度関数から水素原子の励起状態の電子密度を抽出していると言える。電子密度の標準偏差の下限になっている2電子の動径差の期待値は、外電子密度関数の最外側の極大値の位置から推定できることを示した。

(7) 電子対の動径空孔を表現する電子対動径差密度関数とその姉妹関数である電子対動径和密度関数のモーメントの物理的意味を考察した。1次のモーメントは電子の内半径と外半径の差または和と等しい。電子対動径和密度関数と電子対動径差密度関数の分散は、数理統計的な動径相関係数と直接結びついている。基底状態のヘリウムからキセノンまでの53個の原子とヘリウム原子のいくつかの1電子励起状態に対して、独立粒子モデルの範囲で、1次と2次のモーメントおよび動径相関係数を系統的に報告した。ヘリウム原子とその等電子イオンに対しては、電子相関の影響も調べた。

(8) 電子対の対峙空孔とは、2個の平行スピン電子は空間反転中心に関して逆の位置に存在しえないことを意味している。対峙空孔は偶の反転偶奇性を持つすべての近似波動関数と厳密波動関数で出現することが知られている。対峙空孔は平行スピンの電子対だけでなく、反平行スピンの電子対に対しても出現する場合があることを指摘した。また、反平行ス

ピンの電子対におけるフェルミ空孔の存在も報告した。

(9) 電子対動径和密度関数と電子対動径差密度関数を特殊な場合として包含する一般化電子対動径密度関数を導入し、その一般的性質を議論した。また、具体例をヘリウム原子の基底状態と第一励起状態に対して報告した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

- ① “Inner and Outer Radial Density Functions in Singly-Excited $1snl$ States of the He Atom”, H. Matsuyama and T. Koga, *J. Comput. Appl. Math.*, **233** (6) 1584-1589 (2010). 査読有
- ② “Electron-Pair Radial Sum and Difference Moments in Atoms”, T. Koga, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **947** (1-3) 115 - 118 (2010). 査読有
- ③ “Quantum Entanglement in Two-Electron Atomic Models”, D. Manzano, A. R. Plastino, J. S. Dehesa, and T. Koga, *J. Phys. A*, **43** (27) 275301-1 - 275301-14 (2010). 査読有
- ④ “Note on the Electron-Electron Counterbalance Hole”, T. Koga and H. Matsuyama, *Theor. Chem. Acc.*, **126** (5-6) 383 - 385 (2010). 査読有
- ⑤ “Electron-Pair Radial Density Functions”, T. Koga and M. Sekiya, *J. Math. Chem.*, **48** (4) 988 - 1000 (2010). 査読有
- ⑥ “Curvilinear and Surficial Electron Holes in Atoms and Molecules”, T. Koga and M. Sekiya, *Theor. Chem. Acc.*, **122** (1-2) 115-118 (2009). 査読有
- ⑦ “Electron-Pair Radial Sum and Difference Density Functions”, T. Koga and M. Sekiya, *J. Chem. Phys.*, **130** (18) 184110-1 - 184110-5 (2009). 査読有

- ⑧ “On the Electron-Electron Counterbalance Hole”, T. Koga and M. Sekiya, *J. Chem. Phys.*, **128** (8) 084105-1 - 084105-4 (2008). 査読有
- ⑨ “Spatial Symmetry Holes in Many-Electron Atoms and Molecules”, T. Koga and M. Sekiya, *J. Chem. Phys.*, **128** (17) 174110-1 - 174110-6 (2008). 査読有
- ⑩ “Short- and Long-Range Behavior of the Inner and Outer Densities”, T. Koga and H. Matsuyama, *Theor. Chem. Acc.*, **121** (5-6) 267-270 (2008). 査読有

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古賀 俊勝 (KOGA TOSHIKATSU)
室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 90113688

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし