

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550027

研究課題名(和文) 相対論多参照理論による多重縮退系電子状態の解明

研究課題名(英文) A study of quasidegenerate electronic states by relativistic multi-reference theory

研究代表者

渡邊 祥弘 (WATANABE, Yoshihiro)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20315055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：重い原子を含む化合物を理論計算で設計するためには相対論効果と電子相関を扱う量子化学が必要であるが、膨大な計算量のため実行が困難である。本研究ではORMAS-CI法を相対論計算に適用する事で計算量の軽減に成功した。

また大きな系の計算を行う方法として様々な系の分割法などが提案されているが、非直交分子軌道を用いる手法に注目した。任意な分割が可能でかつ厳密な(分割による近似が生じない)手法であるが解を求める事が困難であった。本研究ではその求解について1つの解決策を見出した。

研究成果の概要(英文)：Theoretical calculations of molecular systems including heavy atoms need treatment of both relativistic and electron correlation effects. However, the requirement of enormous computational resource makes it difficult to perform. In this study, we succeeded in reducing the computational cost by applying ORMAS method to relativistic calculation. Many effort have been made to develop a system dividing scheme to reduce the computational cost further for calculating large molecular systems. We focused on the methods using non-orthogonal molecular orbitals. The method is a rigorous method and realizes arbitrary division of the system, however, the solution was difficult to obtain. We developed a new procedure to obtain this solution.

研究分野：理論化学

キーワード：相対論量子化学 多参照理論 電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

工業の分野で活躍している希土類化合物や金属錯体などは、d 電子や f 電子によって多重に縮退した状態を持つ。特にランタノイドやアクチノイドのような重い原子を含む分子は、核燃料のウラン酸化物をはじめ有機金属触媒や電子材料などに幅広く利用されており、重要な物質である。このような分子の電子状態を理論計算で解明される事が期待されている。

シュレディンガー方程式を基にした非相対論量子化学計算では、分子の中の電子が互いに独立して運動しているというハートリー・フォック近似を出発点に電子相関効果を取り込むための理論開発が主である。電子相関理論の発達により、現在では化学現象を解明することができる有力なツールの一つとなっている。

この電子相関効果は動的電子相関と静的電子相関とに分けられる。電子同士の衝突などに起因する動的電子相関は、結合領域で顕著でありほとんど全ての化学現象で重要である。一方、エネルギーが近接する状態間の相互作用に起因する静的電子相関は、結合が伸びた領域で顕著であり開殻系の化学などで重要である。動的電子相関を取り込むには配置間相互作用 (CI) 計算や低計算機コストな多参照摂動論 (GMC-QDPT) など、静的電子相関には多配置 SCF (MCSCF) 法などがある。

しかしながら、ランタノイドやアクチノイド化合物において、これらのツールだけでは電子状態は解明できず、スピン軌道相互作用を考慮しなければいけない事が分かってきた。スピン軌道相互作用は原子や分子における相対論効果の一部である。我々は全ての相対論効果と動的電子相関を含む計算によりこれまで成されていなかったランタノイド化合物の励起状態の帰属に成功した。

相対論量子化学計算は、そのハミルトニアンが 4 成分波動関数を必要とするため、理論の開発とその応用が難しかった。そのため 4 成分波動関数を 2 成分波動関数で記述する手法が開発された。半相対論と呼ばれる方法や非相対論ハミルトニアンにスピン軌道相互作用などを摂動論で近似する方法、または、内殻の電子を擬ポテンシャルで記述する方法がある。

私は内殻電子を原子のままとし価電子のみ露に計算するフローズンコア近似を 4 成分波動関数に用いた手法を開発した。その手法による応用から分子における相対論効果のほとんどが内殻電子の記述に必要である事が分かった。しかしながら、開殻系や多重縮退系においては、価電子も 4 成分波動関数

で記述しスピン軌道相互作用などの相対論効果を正しく見積もる必要があると考えられる。また、静的電子相関の取り込みが必須である。

現在、4 成分相対論計算プログラムは、我々の他に、MOLFDIR や DIRAC、東京大学の UTChem (REL4D) などがある。2010 年 10 月に公開された DIRAC の最新バージョンでは初めて 4 成分相対論計算に MCSCF 法が組み込まれた。

私も 4 成分相対論 MCSCF 法の開発に携わっていて、動く計算プログラムを得ている。DIRAC と較べて、我々の MCSCF 法には相対論特有の時間反転に関する対称性の制限を取り込んでいない。そのための計算量軽減は出来ないが、磁場のある環境下での計算などに対応できるなどのメリットがある。また、SCF 計算においては開殻系の電子配置を直接指定できるなどの他の計算プログラムに無いメリットを持っている。

## 2. 研究の目的

4 成分ハミルトニアンを用いる事でスピン軌道相互作用を含む全ての相対論効果を取り込んだ多参照理論の開発とその応用を行い、前述の様な電子状態を理論的に解明する事を目指した。

本研究で行った相対論多参照理論の開発により、金属錯体、ランタノイドまたはアクチノイドの化合物などの多重縮退系における電子状態の解明が期待される。

例えば、蛍光塗料などに用いられているランタノイド酸化物の計算からは波長や輝度の制御など工学的にも重要な情報が得られ新たな光物性をもつ物質の可能性を見いだす事も期待される。アクチノイドについての計算は、放射性物質 (原子力廃棄物など) の取り扱いについて何らかの知見を与えることができると期待される。

ランタノイドまたはアクチノイドは、配位構造や酸化状態などの化合物中での挙動がお互いによく似ているものの、各元素に特徴的な光学的、磁気的な性質を有している。ランタノイドやアクチノイドの計算を系統的に行う事で、2 つの系列全体をみた場合の違いやそれぞれの系列での個々の元素の違いを解明することは、学問的にも興味深い。

## 3. 研究の方法

多重縮退系電子状態の理論的解明を目的に、相対論多参照理論とアルゴリズムの開発を行った。第一段階として Occupation Restricted Multiple Active Space (ORMAS) CI 法を相対論量子化学計算に拡張した。

開発した手法などを用いて、開殻系や多重縮退系についての計算を実行した。ランタノイドの相対論的摂動論原子計算を行い、原子における電子状態を調査した。次にいくつかのランタノイドを選択しそれぞれの水素化合物や酸化物の相対論的分子計算を実行した。これらの計算では、4f, 5d 電子の取り扱いに注意が必要で、基底状態の探索が困難であったため、電子状態を細かく指定して様々な状態の計算を行った。

また、アクチノイドのための相対論ガウス型基底関数を開発した。これらの原子では相対論効果が大きく、計算において変分崩壊が生じやすい。Even-tempered 基底関数により変分崩壊が生じない基底関数を開発した。またこの基底関数は全てのランタノイドとアクチノイドで共通に使える基底関数として開発した。各元素の特徴が基底関数の精度に影響しない様にするためである。開発したガウス型基底関数は(52, 46/34, 28/25, 22)と高精度な基底関数であった。

アクチノイドを含む2原子分子について一連の相対論分子計算を実行した。同時に原子核モデルについて、点電荷モデルとある体積を持った原子核モデル(有限球モデル)を用いて同様に調査を行った。また一般に公開されている汎用的基底関数を用いた計算も行い、基底関数の精度による影響を調べた。

非直交軌道を用いた分割法を開発した。大きな系の実現には、主に直交軌道を用いた分割法が提案されている。非直交軌道を用いた分割法は厳密な手法で、分割について制限がない利点がある。しかしながら、この手法は収束解を得る事が難しい。この難点の解決を試みた。自由な分割は同一原子内であっても可能である事から、多重縮退の要因である d 軌道や f 軌道などを分割し、効率のよい計算手法の成立を期待した。

#### 4. 研究成果

多重に縮退した状態を持つ系には、d 電子や f 電子を開殻として持つ系が多い。これらの系で電子相関を考慮した量子化学計算にはより多くの配置状態が必要で膨大な計算量を要する。今回 ORMAS-CI 法を相対論量子化学計算に適用することで、比較的少量の計算量で電子相関を考慮した計算が可能となった。d, f 軌道毎に部分空間を用いる事で計算に要する配置状態を軽減しつつ、重要な配置状態を含める事ができる。多重に縮退した状態を持つ系には強力な手法と言える。

ランタノイド、アクチノイドについての原子計算や分子計算の実行と調査により以下の事が分かった。それぞれ最外殻ではない 4f 軌道、5f 軌道などの電子数から原子核の

電荷数の違いは相殺されず、それぞれ最外殻の 6s 軌道、7s 軌道に違いが生じる。この違いがそれぞれの元素の特徴を示すため、非相対論計算と比べて収縮した 4f, 5f 軌道が得られる相対論効果の考慮は重要である。今回の調査より相対論効果や電子相関以外に、原子核モデルによる影響が分かった。有限の体積をもつ原子核モデルにはいくつかモデルがあるがそれぞれのモデルによる計算結果にはほとんど差異はなかった。一方、これら有限球モデルと点電荷モデルとの計算結果には明確な差異があった。例えば最外殻の軌道半径の期待値を比較すると、ランタノイドではサブ mHartree 程度、アクチノイドでは数 10mHartree 程度の違いがあった。この違いはアクチノイドを含む化合物において平衡核間距離でも確認できた。また、高精度ではない基底関数を用いた点電荷モデルでの計算は有限球モデルとの違いがあまり見えなくなる事も判明した。つまり基底関数の精度が分子計算結果に大きく影響してしまう事を示唆している。有限球モデルを用いた場合、様々な基底関数を用いた計算結果から同様な物理量が得られた。したがって、アクチノイドのような更に重い原子を含む系の計算においては、相対論効果を考慮するだけでなく原子核モデルにも注意する必要がある。つまり、有限球モデルを用いなければならない。

大きな系の量子化学計算については、系をいくつかの部分に分割してそれぞれの部分で計算し、全体の計算量を軽減する分割法がいくつか提案されている。そのほとんどの手法は直交軌道を用いているが、今回、非直交軌道を用いる手法に注目した。直交軌道を用いる場合、分割された空間間で軌道の直交性を保つための近似が用いられたり、しばしば分割の仕方によって計算精度が大きく変動してしまったりする。一方、非直交軌道を用いた場合、数式的に厳密な手法であり、自由に分割できるメリットがある。自由な分割については、同一原子内での分割を可能になる。本研究の対象である多重に縮退した状態を持つ系では ORMAS-CI 法が有力な手法であった様に、同一原子内分割可能である事は魅力的な手法である。しかしながら、非直交軌道を用いた分割法は、収束解を得る事が難しかった。今回エネルギー・シフトをうまく用いる事で収束解が得られる事が分かった。この発見は、本研究だけでなく、今後の分割法開発に大きな影響を与えたいと言える。

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

渡邊祥弘, 松岡修, Nonorthogonal molecular orbital method: Single-determinant theory, The Journal of Chemical Physics, 査読有, 140 巻, 2014, 204111/1-8  
DOI: 10.1063/1.4879059

### 〔学会発表〕(計8件)

井上頌基, 鈴木聡, 渡邊祥弘, 中野晴之, 相対論的分子軌道法における種々の2成分法の近似精度について, 分子科学討論会, 平成26年9月24日, 広島大学(広島・東広島)

溝上貴寛, 鈴木聡, 井上頌基, 渡邊祥弘, 中野晴之, 4成分相対論的多配置SCF関数に基づく多参照摂動論, 分子科学討論会, 平成26年9月24日, 広島大学(広島・東広島)

井上頌基, 鈴木聡, 渡邊祥弘, 中野晴之, Accuracy of the two-component methods in the relativistic molecular orbital theory, JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 平成25年12月4日, 東大寺総合文化センター(奈良)

鈴木聡, 渡邊祥弘, 中野晴之, Four-Component Relativistic Occupation Restricted Multi-active Space Self-Consistent Field and its Application to Multireference Perturbation Theory, 平成25年12月3日, 東大寺総合文化センター(奈良)

井上頌基, 鈴木聡, 渡邊祥弘, 中野晴之, 相対論的分子軌道法における種々の2成分法の近似精度について, 分子科学討論会, 平成25年9月27日, 京都テルカ(京都)

渡邊祥弘, 4成分相対論量子化学計算, 分子科学若手シンポジウム, 平成25年8月21日, 分子科学研究所 岡崎コンファレンスセンター(愛知・岡崎)

鈴木聡, 渡邊祥弘, 中野晴之, ORMAS-MCSCFに基づく相対論的多参照摂動法の開発, 分子科学討論会, 平成24年9月18日, 東京大学(東京)

井上頌基, 渡邊祥弘, 中野晴之, 相対論的分子軌道法における負エネルギースピノールの効果, 分子科学討論会, 平成24年9月18日, 東京大学(東京)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 祥弘 (WATANABE, Yoshihiro)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 20315055