

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 15 日現在

機関番号：94309

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2017～2019

課題番号：17KT0103

研究課題名(和文)新しいVB理論による2核金属錯体の結合生成過程における遷移状態とスピン構造の研究

研究課題名(英文) Study on the transition state of the potential energy curve and the spin state of a metal complex by the VB theory

研究代表者

黒川 悠索 (Kurokawa, Yusaku)

認定NPO法人量子化学研究協会・研究所・研究員

研究者番号：30590731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：化学的直観と対応するように波動関数を作る理論であるCFT(Chemical Formula Theory)理論(“新しいVB理論”と称していた理論)と、1,2電子積分だけでシュレーディンガー方程式を変分的に解く方法として提案されたFC(Free Complement)-sij法を用いて、水素分子、CH分子やMo-Mo系などについて、その基底・励起状態のポテンシャルカーブを精密に求めた。また、いくつかの元素に対し、in-out相関を考慮したsingle zetaの最適な軌道を求めた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、従来の電子状態理論である分子軌道(MO)法や原子価結合(VB)法とは全く異なる理論として提案されたCFT(Chemical Formula Theory)を用いて、いくつかの分子のポテンシャルカーブを精密に求めたものである。原子間距離が長い領域から短い領域までポテンシャルカーブが精密に求められることにより、様々な化学反応を精密に予測したり解析したりすることが可能になるといえる。また、化学的直観と合致した波動関数を用いることにより、化学反応を直観的に理解したり、また化学反応設計に用いたりすることが可能になると期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have obtained the very accurate potential curves of Hydrogen molecule, CH molecule, and Mo-Mo dimer, etc., in the ground and excited states using the CFT(Chemical Formula Theory) combined with the FC(Free Complement)-sij method. And also we have obtained the optimal single zeta orbital considering the in-out electron correlations

研究分野：量子化学

キーワード：ポテンシャルカーブ Free Complement法 Chemical Formula Theory シュレーディンガー方程式

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属は d 電子に由来する様々な結合状態を取りうる。それに伴う多様な物性や磁気化学的性質は興味深い。そのため、多様な反応性や物性を示すことが知られており、遷移金属間結合やその安定性に関する理論的研究は金属間結合の本質の解明、遷移金属錯体の触媒や分子素子への展開の観点からも必要不可欠である。そのため理論の立場からのアプローチが期待されており、DFT 法を用いた理論計算が盛んに行われるようになってきたが、DFT 法では遷移金属を含む系に対してはその複雑な電子状態を正しく精密に扱うことが容易ではない。特に、(形式的に)4 重結合以上を取りうる複数の遷移金属同士の反応は、電子状態のみならず、スピン状態も複雑であり、その結合生成過程の解析は大変チャレンジングなテーマである。このような複雑な系について分子軌道法によって様々な研究が行われているが、これらの電子状態計算で得られる波動関数は非常に複雑になり、また化学的描像とはかけはなれたものになることから、その結果を直観的に理解することはむづかしい。化学的描像が得られ、なおかつ正しい電子状態が得られる電子状態計算法が必要である。

2. 研究の目的

本課題では、原子価結合法(VB 法, Valence Bond)を基礎とした新しい理論(Cheical Formula Theory)を用いて、様々な系のポテンシャルカーブを求め、反応過程における電子状態とスピン状態を明らかにすることを目的とする。また、励起状態についても基底状態と同時に電子状態が正しく得られる方法を開発する。

3. 研究の方法

VB 法を基にした理論である Chemical Formula Theory を用いた。VB 法は MO(Molecular Orbital)法に比べ結合の生成をより正しく記述できることが知られており、化学結合を直観的に記述・理解できる。単配置理論に基づく MO 法では、結合が切れる遷移状態の記述が特に悪く正しい結果が得られないことが多いが、VB 法を用いることでこの問題点は解決できると考えられる。しかし VB 法では励起状態の記述がむづかしい。そこで提案されたのが、Chemical Formula Theory(CFT)法である。この理論では、波動関数を原子に局在化した軌道の積として表現し、結合している軌道同士についてはカップリング項でこれを表現する。MO 法や従来の Generalized VB(GVB)とは異なり非直交な軌道を用いるため、いわゆる動的相関と静的相関のいずれをも自然に取り込むことできる。本課題では、シュレーディンガー方程式の厳密解法である Free Complement 法(FC 法)と CFT 法を組み合わせ、FC-CFT-V 法を用いた。また、適宜、CFT 法のみを用いた。FC-CFT-V 法はシュレーディンガー方程式の厳密解法である FC 法を簡便化し、変分計算ができるようにしたものである。FC 法 (Free Complement, 自由完員関数法) は、原子・分子のシュレーディンガー方程式の厳密解に限りなく近い波動関数を求めることが可能な理論である。本理論では、任意の CFT 波動関数に対し、g と gH を n 回演算することにより完員関数系  $\{ |i\rangle, i = 1..M_n \}$  を生成する。そしてこれらの線形結合を取ることで order n における FC 波動関数が得られる。係数  $\{C\}$  の決定法としては積分法と LSE 法があるが、本研究では積分法を用いた。

4. 研究成果

(1) 水素分子のポテンシャルカーブ

本研究では、水素分子の基底・励起状態計算に適用し、基底・励起状態の超精密なポテンシャルカーブを求めた。

計算に用いた初期関数は 4 項の状態も共通に、

$$\psi_0 = \hat{P}_{spin} \hat{P}_{space} \left[ \exp(-r_{1A} - r_{2B}) + \exp(-r_{1A} - \frac{1}{2}r_{2B})(1 - r_{2B}) + \exp(-r_{1A} - \frac{1}{3}r_{2B})(1 - r_{2B} + r_{2B}^2) \right] \times (X_2 + Y_2i)^A$$

とした。ここで  $\hat{P}_{spin}$  及び  $\hat{P}_{space}$  はそれぞれスピン及び空間に関する(反)対称化演算子であり、1 重項又は 3 重項状態、及び gerade 又は ungerade 状態を正しく構成する。[ ]内の第 1 項から第 3 項は解離極限における二つの水素原子の波動関数の積であり、それぞれ H1s - H1s, H1s - H2s/2p, 及び H1s - H3s/3p/3d の厳密な解離状態を表現できる。末項は分子軸周りの角運動量を表現しており、

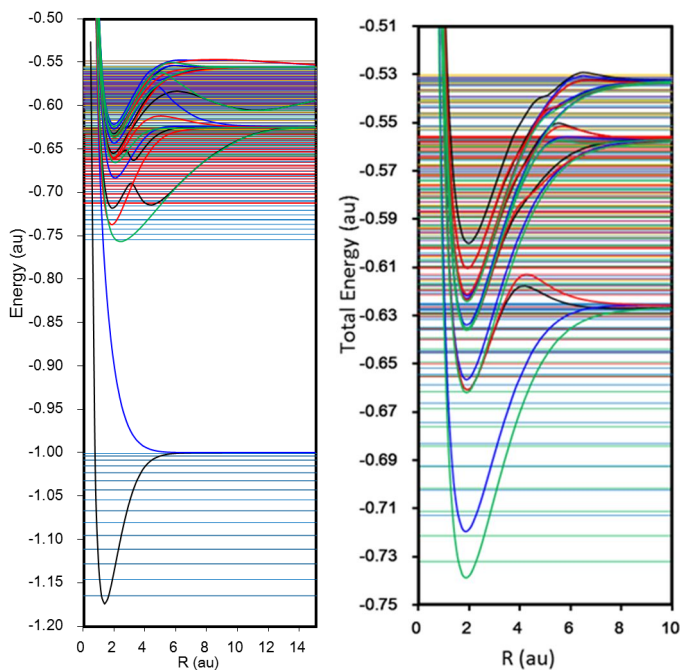


図 1. Free Complement 法による水素分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブと振動レベル。左:  $1\Sigma_g$  (黒),  $1\Sigma_u$  (緑),  $3\Sigma_g$  (赤), 及び  $3\Sigma_u$  (青) 状態, 右:  $1\Pi_g$  (黒),  $1\Pi_u$  (青),  $3\Pi_g$  (赤), 及び  $3\Pi_u$  (緑) 状態

状態( =0)又は 状態( =1)を表現する。この初期関数を用いることでどの状態も滑らかに正しく解離することが保証される。係数{C}はハミルトニアン行列の固有ベクトルとして得られるため、異なる状態同士は必ず直交する。order=3 において得られたポテンシャルカーブを図 1 に示した。どの状態も 1μ ~ 1m hartree 程度の精度で求まっており、特に核間距離が大きくなるにつれてより精密に求まった。また、例えば 1 g の第 3 励起状態はイオン結合が主配置であると言われているが、本方法では初期関数にイオン配置を含めていないにも関わらず正確に解が得られた。

### (2)CH 分子のポテンシャルカーブ

基底状態及び valence 励起状態に加え Rydberg 励起状態も対象とした。C 原子は基底状態は 3P(s2p2) 状態であり、励起状態は(エネルギーの低い順に) 1D(s2p2), 1S(s2p2), 5S(sp3) 状態があり、続いて Rydberg 状態の 3P(2p3s), 1P(2p3s) 状態が知られている。CFT 理論では、これら C 原子の電子状態と水素原子の電子状態を掛け合わせあらゆるカップリングを考慮し CH 分子の初期関数とする。すなわち

$$\phi_1 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (2p_x h_x + h_x 2p_z) 2p_y], \phi_2 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (2p_y h_x + h_x 2p_y) 2p_x], \phi_3 = \hat{A} [1s^2 2s^2 2p_x^2 h_x],$$

$$\phi_4 = \hat{A} [1s^2 (2s 2p_x + 2p_x 2s) (2p_y h_x + h_x 2p_y) 2p_z], \phi_5 = \hat{A} [1s^2 2s^2 (3s h_x + h_x 3s) 2p_x]$$

などが初期関数に含まれる配置である。これにより、ポテンシャルカーブは基底・励起状態とも正しく解離することが保障される。しかしこれでは結合領域の記述が不十分であるため、さらにイオン項も含めた。水素原子の励起状態(2s, 2p)は基底状態に比べエネルギー的に十分高いため本研究では含めていない。この CFT 波動関数を初期関数とし、FC order=2 で得られたポテンシャルカーブを図 2 に示す。Rydberg 状態を初期関数に含めた事により、F2 及び G2 + のカーブが改善され正しく解離した。実験値と比べ、解離エネルギーは過小評価し、平衡核間距離は過大評価する傾向が基底・励起状態ともに見られた。

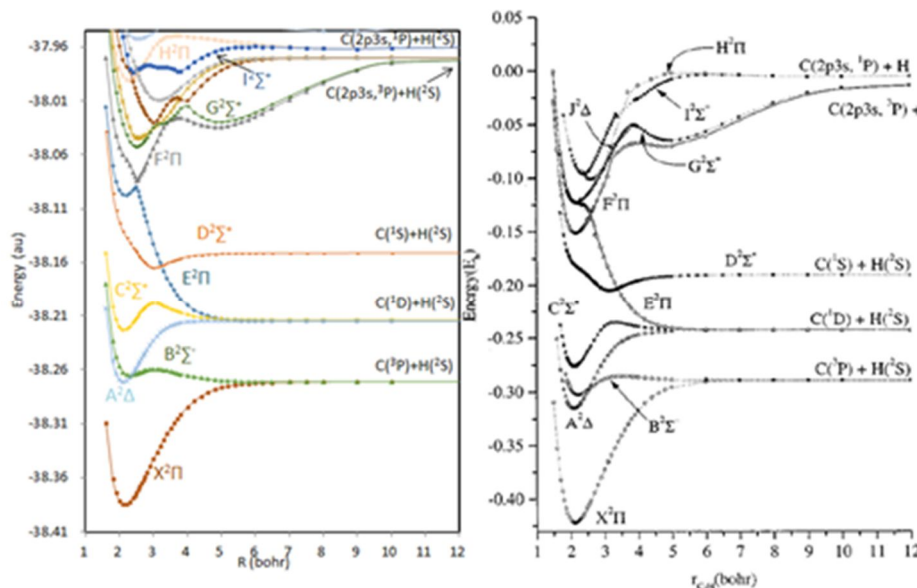


図 2 (左)FC-CFT-V 法による CH 分子のポテンシャルカーブ (右)MR-SDCI 法による CF 分子のポテンシャルカーブ [A. Kalamos, A. Mavridis, and A. Metropoulos, JCP, 111, 9536 (1999)]

### (3)FC-CFT-V 法を用いたその他の研究

その他の系についても同様に FC-CFT-V 計算を行う前に、計算にもちいる Slater 型基底関数を最適化した。ここで用いる波動関数形は、閉殻軌道については in-out 相関を考慮し、遷移金属の場合

$$\psi = \hat{A} (1s 1s' + 1s' 1s) (2s 2s' + 2s' 2s) (2p_x 2p_x' + 2p_x' 2p_x) (2p_y 2p_y' + 2p_y' 2p_y) (2p_z 2p_z' + 2p_z' 2p_z) \times (3d \text{ orbitals})$$

という形を想定し、各軌道の軌道指数を最適化した。各軌道は single zeta である。そうして得られた最適化エネルギーのうちいくつかの元素について表 1 に示した。

表 1 in-out 相関数を考慮して最適化された全エネルギー (au)

Energy	K <sup>2</sup> S	Ca <sup>3</sup> F	Sc <sup>2</sup> D	Ti <sup>3</sup> F	V <sup>4</sup> F	Cr <sup>7</sup> S	Mn <sup>6</sup> S
CFT (in-out)	-598.9550	-676.5419	-759.3571	-847.9142	-942.1706	-1042.0107	-1145.7569
Clementi [Ref]	-598.0899	-675.6339	-758.4042	-846.8156	-940.9720	-1041.0062	-1147.1067
HF limit	-599.1648	-676.7580	-759.7359	-848.4059	-942.8846	-1043.3550	-1149.8660

[Ref] E. Clementi and D. L. Raimondi, J.C.P., 38, 2686 (1963)

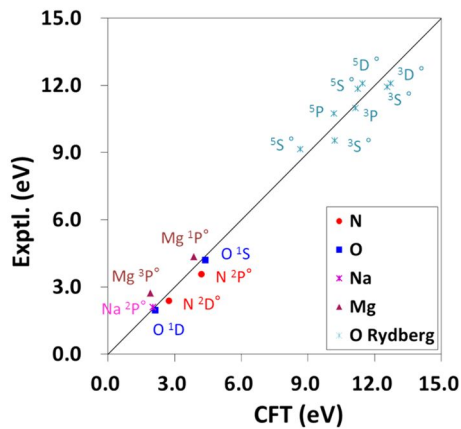


図 3. In-out 相関を考慮した CFT 波動関数を用いた、原子の励起エネルギー (order = 1)

表 1 に示したように、single zeta で最適化された Clementi らのエネルギーよりも低く求まった。また、複数の基底関数を用いた極限である HF limit には及ばないがそれに近いエネルギーが得られた。この in-out 相関を考慮した基底関数を用いて原子の励起エネルギーを実験値と比較したものが図 3 である。Valence 励起、Rydberg 励起ともに実験値と良い一致を示した。

最後に FC-CFT-V 法を用いて Mo-Mo についてポテンシャルカーブを求めた。一般に Mo - Mo 系はいわゆる静的相関と動的相関の寄与が大きくこれらをバランスよく考慮しないとポテンシャルカーブは正しく得られないとされる。図 4 に示したように FC-CFT-V 法(赤)を用いることで基底状態のポテンシャルカーブを得ることができた。平衡核間距離及び解離エネルギーについては表 2 にしめしたように実験値とよい一致が得られた。本計算は全電子計算であり、ECP 等はいない。

以上、本課題において VB 理論とは異なる新しい理論である CFT 理論及び FC 法を組み合わせ様々な分子系の基底・励起状態を求めることができ、2 原子分子においては結合状態から結合生成さらに結合解離状態まで正しく求めることができた。

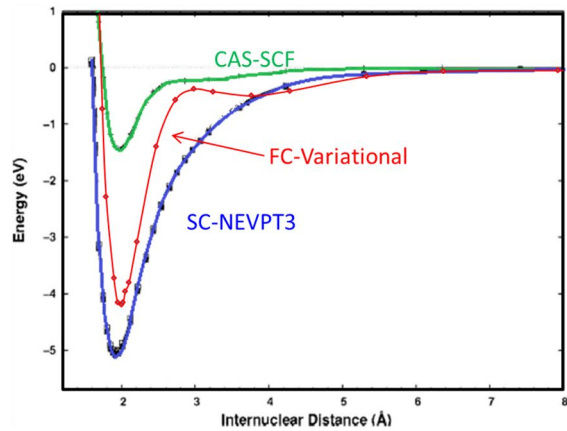


図 4 FC-CFT-V 法による Mo-Mo のポテンシャルカーブ(赤)。CAS-SCF(緑)及び SC-NEVPT3(青): C. Angeli, A. Cavallini, and R. Cimiraglia, J.C.P., 127, 074306, (2007)より

表 2 Mo-Mo のポテンシャルカーブのパラメータ

order	M	平衡核間距離 ( Å )	解離エネルギー ( kcal/mol )
0	64	1.8898	86.08
1	352	1.8905	96.38
Exp.		1.929	103.15

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kurokawa Yusaku I., Nakashima Hiroyuki, Nakatsuji Hiroshi	4. 巻 22
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of the hydrogen molecule with the free-complement variational theory: essentially exact potential curves and vibrational levels of the ground and excited states of symmetry	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 13489 ~ 13497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp01492c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakatsuji Hiroshi, Nakashima Hiroyuki, Kurokawa Yusaku I.	4. 巻 101
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of atoms and molecules using one- and two-electron integrals only	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 062508 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.101.062508	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji	4. 巻 21
2. 論文標題 Solving the Schroedinger Equation of Hydrogen Molecule with the Free-Complement Variational Theory: Essentially Exact Potential Curves and Vibrational Levels of the Ground and Excited States of symmetry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 6327-6340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp05949g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, and Yusaku I. Kurokawa	4. 巻 149
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of atoms and molecules with the free-complement chemical-formula theory: First-row atoms and small molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114106-1-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5040377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroshi Nakatsuji, Hiroyuki Nakashima, and Yusaku I. Kurokawa	4. 巻 149
2. 論文標題 Solving the Schroedinger equation of atoms and molecules: Chemical-formula theory, free-complement chemical-formula theory, and intermediate variational theory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114105-1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5040376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博
2. 発表標題 Gauss型基底を用いたFC-CFT(Free Complement-Chemistry Formula Theory)法による原子・分子の計算
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索
2. 発表標題 シュレーディンガー方程式の正確な解法に基づく、新しい量子化学の建設
3. 学会等名 13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博
2. 発表標題 Slater型関数の積分プログラム開発とFC理論による原子の高精度計算
3. 学会等名 13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博
2. 発表標題 FC 理論による exact に至る計算のための Slater 型関数の積分法とプログラムの開発
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索
2. 発表標題 シュレーディンガー方程式の正確な解法に基づく新しい量子化学の建設
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博
2. 発表標題 Chemical Formula Theory と Free Complement 法による原子・分子の基底・励起状態の変分法 による計算
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博
2. 発表標題 Free Complement 法による二原子分子の基底・励起状態のポテンシャルカーブの計算
3. 学会等名 第21回理論化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋 浩之, 黒川 悠索, 中辻 博
2. 発表標題 FC-CF 理論に基づく簡単な分子の変分解と exact 解の計算
3. 学会等名 第21回理論化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索
2. 発表標題 Free-Complement Chemical-Formula (FC-CF) Theory
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒川 悠索 , 中嶋 浩之 , 中辻 博
2. 発表標題 Free Complement法によるCH分子のポテンシャルカーブの計算
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中嶋浩之, 黒川悠索, 中辻博
2. 発表標題 Free Complement - Chemical Formula Theoryによる金属間結合の研究
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 KUROKAWA Yusaku
2. 発表標題 The Free Complement - Variational method: Application to Potential Energy Curves of Diatomic Molecules.
3. 学会等名 7th Japan-Czech-Slovak SYMPOSIUM (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 黒川 悠索, 中嶋 浩之, 中辻 博
2. 発表標題 原子・分子のシュレーディンガー解に基づく量子化学の建設: FC理論とその応用 II. 積分法
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中辻 博, 中嶋 浩之, 黒川 悠索
2. 発表標題 原子・分子のシュレーディンガー解に基づく量子化学の建設: 自由完員関数理論とその応用
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yusaku I. Kurokawa, Hiroyuki Nakashima and Hiroshi Nakatsuji
2. 発表標題 Solving the Schrodinger Equations: Development of the Free Complement Variational Theory and Applications to Diatomic Molecules
3. 学会等名 WS on Quantum Chemistry/Quantum Chemical Calculations on Quantum Computers (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

認定NPO法人 量子化学研究協会研究所  
<http://www.qcri.or.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----