

平成21年3月31日現在

研究種目：特定領域研究
研究期間：2006～2009
課題番号：18066015
研究課題名（和文） 相対論的多電子理論の開発

研究課題名（英文） Development of relativistic many-electron theories

研究代表者

藪下 聡 (YABUSHITA SATOSHI)
慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：50210315

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：相対論、スピン軌道相互作用、SOC法、非断熱相互作用、ゼロ磁場分裂、ランタノイドイオン、量子干渉効果、交換相互作用

1. 研究計画の概要

高周期元素において相対論効果の取り込みが不可欠であることは今や十分認識されているが、それを理論化学計算で考慮するには膨大な計算量が必要であるため応用例は小さな系に限られている。我々はこれまで効率の高いスピン軌道相互作用を含むSCF, MCSCF, CI法を開発してきた。本研究では(1)さらに大規模な分子系に適用できる相対論的分子理論の開発、つまり、size-consistentなMR-ACPF法などを含む多体摂動論への展開、(2)また高周期元素系のダイナミクス理論の発展のためにエネルギー勾配法、スピンスピン相互作用項や非断熱結合要素など各種遷移行列要素の計算手法の開発を行い、(3)希土類イオンのf-f遷移強度、(4)分子の解離領域におけるポテンシャル曲面と非断熱遷移に関する定量的研究を目指す。

2. 研究の進捗状況

(1)に関して、テスト計算を行っている段階であり、当初予定より少し遅れている。

(2)に関して、非断熱結合要素の計算プログラムや、スピン軌道相互作用を含む系の遷移密度行列の計算プログラムを、スピン依存ユニタリー群の方法に基づいて作成し、特に振動子強度をlength formだけでなくスピン軌道相互作用を含むvelocity formでも計算を可能にしている。(3)そしてこれらの手法を、 LnX_3 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$)などの希土類イオンを含む系のf-f遷移強度の解析に応用し、さらにそのlength formとvelocity formの違いを

調べた。特に LnX_3 のf-f遷移が許容となる理由として、①弱い電子遷移は、 X_3 が作る配位子場の影響で、 Ln の4fに5dが混入することによる。②従来 hypersensitive transitionと呼ばれてきた強い電子遷移は、4f軌道間の遷移に配位子 X_3 部分の励起の混入した結果と解釈できる。③各振動モードが振動子強度に及ぼす影響を考慮した結果、10%程度値を変化させることが分かった。

また、(4)として、簡単な2原子分子や3原子分子に関して、Franck-Condon領域から核間距離の長い解離領域までの広い領域で、ポテンシャル面とそれらの間の非断熱相互作用の評価を行い、例えば I_3^- の光分解による生成物の分岐比の励起波長依存性や、 ICl や ICN の光分解反応における、複数の分解経路の間の量子干渉効果の解析に取り組んだ。さらに遷移金属とベンゼンからなる、あるいは、希土類元素 Ln とシクロオクタテトラエン(COT)からなる1次元サンドイッチ錯体の電子状態や磁気的性質を調べ、またそれらの負イオン光電子スペクトルの理論的解析を行い、 Ln の4f電子と配位子COT上の電子の間の交換相互作用について、研究を進めている。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

(1)については、研究代表者の学内業務のために、研究時間を十分に取れなくなり、予定通りの進捗状況にないが、この点は今後、研究時間のバランスを上手に取っていく予

定である。その他の計画については、当初の予定以上にうまく進展している。このため総合的には②と判断した。

4. 今後の研究の推進方策

(1)について、研究代表者が開発しているSOCIプログラムのDavidsonの対角化部分を改造して、また多体摂動論に従った表現を得て、プログラムの作成を急ぐ。その他の(2)~(4)の研究については、当初の計画に従って実行し、また未発表の研究成果を論文にまとめる。

5. 代表的な研究成果

(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 5 件)

- ① M. Sugawara, “A new quantum control scheme for multilevel systems based on effective decomposition by intense laser fields”, *J. Chem. Phys.*, **130**, 094103 (2009). 査読有
- ② A. Goto, S. Yabushita, “Theoretical study on the spin states and intra-cluster spin relaxation of the one-dimensional metal-benzene sandwich clusters: $M_2(C_6H_6)_3$ (M=Sc, Ti, V)”, *Chem. Phys. Lett.*, **454**, 382-386 (2008). 査読有
- ③ M. Sugawara, M. Tamaki, and S. Yabushita, “A New Control Scheme of Multilevel Quantum System Based on Effective Decomposition by Intense CW Lasers”, *J. Phys. Chem.*, **A111**, 9446-9453 (2007). 査読有
- ④ K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, and A. Nakajima, “Stern-Gerlach experiments of one-dimensional metal-benzene sandwich clusters: $M_n(C_6H_6)_m$ (M= Al, Sc,

Ti and V)”, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (27), 8473-8480 (2007). 査読有

- ⑤ R. Nakanishi, N. Saito, T. Ohno, S. Kowashi, S. Yabushita, and T. Nagata, “Photodissociation of gas-phase I_3^- : comprehensive understanding of nonadiabatic dissociation dynamics”, *J. Chem. Phys.*, **126**, 204311-1~17 (2007) 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① S. Yabushita, “Theoretical study on the electronic and geometric structures of lanthanoid-cyclooctatetraene $Ln(COT)_2^-$ complexes”, The 2nd international symposium on molecular theory for real systems, Okazaki, Aug. 4, 2008.
- ② 藪下聡、スピン軌道CI法による分子の解離過程の理論計算、自然科学研究機構計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ2007、岡崎コンファレンスセンター、2007年2月27日、招待講演。
- ③ S. Yabushita, Non-crossing type nonadiabatic transitions in diatomic hologen and interhalogen molecules, 2006 Annual Meeting of Chemical Society, Tamkang University, Taipei, Taiwan, Nov. 25, 2006, Invited Lecture in Theoretical Chemistry session.

[図書] (計 1 件)

- ① 藪下聡、ライフコンジュゲートケミストリーIV 編4章「分子の本質を解く」、pp289-303 (2006)三共出版。

[その他]

ホームページ

http://sepia.chem.keio.ac.jp/kenkyu1_new.html http://sepia.chem.keio.ac.jp/kenkyu2_new.html