

平成 22 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 the relativistic theory for electronic states

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

研究成果の概要（和文）：

特に重原子系を含む化学現象における相対論の重要性は、近年かなり明らかになってきた。我々はこれまでスピン軌道（SO）相互作用を含む1成分SCF, MCSCF, CI法を開発してきた。本研究ではこれらの手法をさらに発展させ、遷移モーメントや非断熱相互作用の大規模計算を可能とすることにより、ランタノイド化合物のf-f光吸収強度、分解反応における非断熱相互作用と量子干渉効果の機構解明、開殻金属-有機分子クラスターの電子状態の解明を行った。

研究成果の概要（英文）：

The importance of relativistic effects in chemical phenomena in heavy element containing systems has recently been well recognized. We have developed one-component SCF, MCSCF, and CI methods with including spin-orbit CI interactions. In this study, we have further extended our computational methodologies to make it possible to compute electronic transition moments and nonadiabatic coupling elements with large-scale spin-orbit CI wavefunctions. With these developments, we have studied carried on f-f transitions of lanthanide molecular systems, analyzed nonadiabatic interactions during molecular dissociation and quantum interference seen in angular momentum polarization of dissociation fragments, and electronic structures of clusters consistent of transition metals and organic compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	4,100,000	0	4,100,000
2007年度	6,000,000	0	6,000,000
2008年度	5,100,000	0	5,100,000
2009年度	3,200,000	0	3,200,000
年度			
総計	18,400,000	0	18,400,000

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. 研究開始当初の背景

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十分認識されていたが、それを理論化学的計算法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、あるいは典型元素や3d-5d遷移金属化合物に限られていた。例えば、開殻4f軌道を含むランタノイド化合物などの定量的計算は不可能であったし、また光化学反応を微視的に解析するには、分子の励起状態のポテンシャル面を、非断熱相互作用を含めて定量的に評価する必要があるが、それも困難であった。一方我々はそ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、スピン依存ユニタリー群の方法に基づいて開発し、多種類の実在系分子に応用してきた。

2. 研究の目的

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こととした。

3. 研究の方法

前記「研究の目的」に述べた(1)~(4)の何れにおいても、スピン依存ユニタリー群の方法を用いた励起演算子の行列要素の評価が重要である。本研究を通して、従来用いてきた計算手法を見直し、その定式化を従来に比べてより簡潔に行う方法を開発し、プログラムを変更し、またより大規模な配置間相互作用計算を可能とするために、配置関数の数え上げのアルゴリズムを改良した。そしてこれらを用いることによって、特に遷移密度行列の効率的な計算が可能となった。

4. 研究成果

「研究の目的」に述べた(1)~(2)で述べた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た。

(1)重原子系などでハミルトニアンにS0相互

作用項を含めて遷移モーメントを評価するには、length form(LF)の演算子はS0の影響を受けないが、velocity form(VF)では、S0相互作用項と座標演算子の交換子を加える必要がある。この補正項は、スピン依存演算子を含むため、異なるスピン多重度の配置間でも値を持ち、従来スピン禁制遷移の説明に用いられてきたintensity borrowingに代わる解釈を与えうる。この補正項を評価するプログラムを作成し、ハロゲン分子Cl₂、Br₂、I₂の基底状態¹Σ_g⁺から³Π_{1u}、³Π_{0+u}、¹Π_{1u}への遷移双極子モーメントをSOC1法によって計算したところ、補正項は特にスピン禁制遷移の場合に顕著な影響を及ぼすこと、またその影響は、intensity borrowingの効果が小さい程、つまり原子番号が小さい系程、大きいことが分かった。これに対し、ランタノイド原子Pr³⁺の4f²から4f¹5d¹への遷移の場合には、ハロゲン分子よりも原子番号が大きいため、補正項の影響は小さく分かった。

Pr³⁺の4f²から4f¹5d¹への遷移について、全電子HF法と価電子のみを考慮したRECP法を用いた計算を行い、LFとVFの値を比較したところ、RECP法による計算では、LFに対してVFが10倍程度の大きさを持つものに対し、全電子HF計算では、両者が非常に近い値を持った。また、原子価軌道に節を持たせるために、MCP法を用いた計算を行ったところ、LFとVFの比が、1.1~1.5倍にまで近づいた。このことから、特にVFの遷移双極子モーメントには内殻領域における波動関数の精度が重要で、節を考慮した軌道が必要であることが分かった。

(2)「研究の目的」の(3)として、特にランタノイド三ハロゲン化物のf-f遷移強度を研究した。hypersensitive遷移と呼ばれるいくつかのf-f遷移については、周囲の環境によって振動子強度が大きく変化することが知られていたが、その機構については不明確な点が多かった。本研究では、hypersensitive遷移の振動子強度が特に大きくなるLn三ハロゲン化物LnX₃の振動子強度をスピン軌道CI計算で調べた。その結果、hypersensitive遷移やその他の遷移についても、定量的に振動子強度を得ることができた。各遷移モーメントを(a)Ln原子内の遷移、(b)Ln・配位子X間の遷移、(c)配位子内の遷移の成分に分解し、hypersensitive遷移が、どのような成分によって記述されるかを

調べた。その結果、いずれの Ln の場合についても、従来の単純な Judd-Ofelt 理論とは異なり、配位子から Ln への LMCT の配置と、配位子内の分極型励起の配置が hypersensitive 遷移の振動子強度に大きく寄与していることが分かった。このことから、溶液・結晶中の Ln^{3+} に比べ、 LnX_3 分子では、上記の配置が大きく寄与するため、hypersensitive 遷移の振動子強度が大きくなることが分かった。またかつて分子振動が f-f 遷移の振動子強度に重要な影響を及ぼすといわれたことがあったが、その影響を評価した結果、相対値で 10% 程度の変化に留まることが分かった。

さらに「研究の目的」の(4)として、以下のような成果をあげた。

(3) ICN の光分解生成物である CN ラジカルのスピン回転量子準位 F_1, F_2 は非統計的に分布し、その回転準位 N に応じて大小が交互に振動することが知られている。この現象を解明するために、複数ポテンシャル面上の光解離に伴って生じる解離極限における de Broglie 波の量子干渉効果を、波数 $k(R)$ を分解経路に沿って積分して調べた。ICN は Franck-Condon (FC) 領域において、基底状態 $1A'$ から遷移した 2 つの準位を経由して解離した成分が量子干渉を起こすというモデルで考えた結果、特に $4A'$ と $3A'$ の間の量子干渉の計算結果が実験で得られている特徴をよく再現した。一方 $4A'$ と $5A'$ の干渉では N とともに振動する振る舞いが得られなかった。

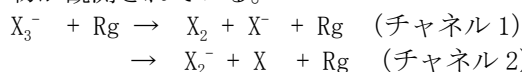
(4) 三ヨウ素イオン I_3^- は近紫外領域に光吸収帯 $B(^1\Pi_{1g})$, $C(^3\Pi_{0+u})$, $D(^1\Sigma_u^+)$ バンドを有し、分光学や光解離動力学の立場から長年注目され、数多くの液相光解離実験が行われてきた。さらに近年、気相実験から複数の解離生成物が観測され、 I_2^- , I の分岐比が励起エネルギーに強く依存することが見出された。これらの結果は、液相中では生成物が $\text{I}_2^- + \text{I}$ のみである結果と対照的である。本研究では、気相光解離過程を明らかにし、分岐比の励起波長依存性の原因を与えるため、特に C バンドへの光励起後の解離過程を調べた。光解離過程に関与するポテンシャルエネルギー曲面 (PESs) をスピン軌道配置間相互作用法によって計算した。さらに軌跡計算には、PES 間の非断熱遷移を考慮した Tully の fewest switches 法を用いた。

C バンド励起後の解離過程に関与する PESs を調べた結果、解離過程には円錐交差や回避交差領域が存在し、軌跡計算の結果、生成物

の分岐比はこれらの領域の PES の形状に非常に敏感であることや、回避交差領域における非断熱過程と、2 体解離生成物 $\text{I}_2^- + \text{I}$, $\text{I}_2^- + \text{I}$ が生成する関係が分かった。つまり $\text{I}_2^- + \text{I}$ は、回避交差領域において軌跡がいつも透熱的な運動をする場合に生成し、 $\text{I}_2^- + \text{I}$ は、回避交差領域を初めて通過する場合には断熱的、それ以降は透熱的に振る舞う場合に生成する。

また C バンド領域の複数の励起エネルギーに対して軌跡を比較した結果、励起エネルギーが小さいほど 2 体解離が進行する割合が高いことが示された。これは、励起エネルギーが小さいほど円錐交差通過後の速度が小さく、2 体解離方向に勾配を持つ S_2 面の影響を受け易くなるため、実験結果を説明する結果を得た。

(5) 前記(4)で述べた I_3^- の光分解実験による生成物の分岐に対する相補的な情報を得るために、衝突誘起解離 (Collision Induced Dissociation, CID) 実験の結果に着目した。 X_3^- に Ar などの希ガス Rg を衝突させると解離反応が誘起され、次のチャネル 1, 2 の生成物が観測されている。



一般的には生成物の熱力学的安定性から、チャネル 1 が優先すると考えられるが、実験的にこの分岐比は、衝突エネルギーに強く依存し、さらに $\text{X} = \text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{F}$ の順にチャネル 2 の分岐比が大きくなる。そこで PES を計算し、位相空間理論と動力学計算を用いてこの分岐比の違いの原因を明らかにした。

得られた PES から、位相空間理論を用いて二つの反応チャンネル生成物の全量子状態密度を計算した。この結果、低エネルギー領域でチャネル 1 が支配的であるが、高エネルギー領域ではチャネル 2 の量子状態密度が増加し逆転が起こる。その交差エネルギーは F_3^- : 2.1 eV, Cl_3^- : 3.4 eV, Br_3^- : 3.1 eV, I_3^- : 2.4 eV で生じた。この結果は $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{F}$ の順にチャネル 2 の分岐比が大きくなるという実験結果と対応した。

(6) LCD (液晶表示装置) に使われているヨウ素をドーブしたポリビニルアルコールフィルム (I-PVA フィルム) は、ヨウ素を吸着配向させたもので、ヨウ素分子は PVA 分子鎖と錯体を形成し、ポリヨウ素を生成するとされる。本研究では I-PVA フィルムの偏光特性を解明すべく、特に I_5^- の励起エネルギーと遷移モーメントについて調べた。

構造最適化した結果、 I_5 はV字型構造の方が直線構造より 3.75 kcal/mol 安定であった。気相中での吸収強度の強い励起エネルギーを求めると、V字型構造では 3.84, 3.69 eV、直線構造では 4.12, 3.23 eV と、いずれも I-PVA フィルム中の 2.1 eV とはかけ離れた値となった。このことから、I-PVA フィルム中で I_5 は気相中とは異なる構造をとっていると考えられる。そこで、I-PVA フィルムの X 線解析の結果を参考にして I-I 結合距離が 3.10 Å の直線分子として計算した。この主たるピークの励起エネルギーは 2.4, 3.2 eV といずれも平行遷移で、他の垂直遷移

($\Omega=0_g^+ \rightarrow 1_u$) に比べ遷移モーメントの値は非常に大きいことが分かった。特に $^1\Sigma_{0+u}^+$ 励起状態は HOMO→LUMO 励起に対応する $4\sigma_u \rightarrow 5\sigma_g$ を主成分に持つ。また、 $^3\Pi_{0+u}$ への遷移はスピン禁制遷移であるが、強いスピン軌道相互作用のために、励起状態でこの三重項の配置関数に一重項 $^1\Sigma_{0+u}^+$ の励起配置が混ざり、さらに基底状態の配置関数にも三重項の配置関数が混ざることによる強度借用が生じて許容となることが分かった。また励起エネルギーは I-I 結合距離に非常に敏感で、この結合距離とともに励起エネルギーは小さくなることが分かった。

(7) 重原子 Ln 金属を含む $\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$ 錯体は、2 価または 3 価の Ln と、環状 8π 電子系である 1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン C_8H_8 (以後、COT) からなるイオン結合性のサンドイッチ錯体で、開殻 4f 軌道の影響により多数の低励起状態を持ち、理論的な取り扱いが困難である。DoI_g らは、量子化学計算により、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ 中の Ln 金属は形式電荷 +3 価を取ると報告しているが、中嶋らの光電子分光の結果は、Ln が Eu, Yb の場合はそれぞれ 4f 電子を 7 個、14 個含む半閉殻あるいは閉殻電子構造が安定で +2 価を取ることを示唆している。本研究では、4f 殻の動的電子相関効果が強いために、特に Ln が Sm, Eu, Yb の場合、Ln の形式電荷が異なる状態間の相対安定性は計算方法に強く依存することを明らかにした。Eu(COT) $_2^-$ と Sm(COT) $_2^-$ について、4f 電子が関与する、 Ln^{2+} から Ln^{3+} へのイオン化エネルギー (IP) の再現性と、 $\Delta E (=E[\text{Ln}^{3+}(\text{COT})_2^-] - E[\text{Ln}^{2+}(\text{COT})_2^-])$

との相関を調べた。この結果より、特に 4f 電子の占有数が異なる状態間の相対安定性と、動的電子相関効果の取り込みの間に明確な相関があることが分かった。これは、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ がイオン結合性の高い錯体であることに起因している。この解析から、Eu, Sm とも、実験的 IP をほぼ再現するのは MC-QDPT2 法であり、 $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ の形式酸化数は、Eu は +2 価、Sm は +3 価と結論付けることができ、実験結果を支持する結果を得た。

(8) 中嶋らにより遷移金属 (M) とベンゼンが交互に積み重なった一次元サンドイッチクラスター $\text{M}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ が気相合成され、特に $\text{M}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ (M=Sc, Ti, V) の磁気モーメントが部分的に緩和していることが分かった。この原因は、スピン軌道相互作用、スピン回転相互作用などによる内部磁場が引き起こすスピン緩和 (intra-cluster spin relaxation) にあると考えられ、本研究では、これら金属クラスターのスピン状態を理論化学の立場から検討し、その物性の知見を得ること、さらに磁気モーメントの緩和現象について理論的な解析を行うことを目的とした。計算は $n=2$ のサイズのクラスターに対して行った。MRCI 法によって行い電子基底状態のスピン軌道相互作用の大きさを評価し、ゼロ磁場分裂定数の D 値を求めた。 $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ 、 $\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ 、 $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ の D 値を比べると、その大きさが実験で決定された磁気モーメントの緩和程度の順番 ($\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ 、 $\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3 > \text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$) とよく相関していることがわかった。特に、 $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ では D 値は非常に小さい。つまり、磁気異方性が小さく、原子のように振舞う。波動関数の解析の結果、 $\text{Sc}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ 、 $\text{Ti}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ と $\text{V}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ の D 値の大きさの顕著な違いは、スピン軌道相互作用によって基底状態に混入してくる励起状態の違いに起因することが分かった。

(9) IC1 は、490~560 nm の範囲で光吸収を起こした後、同じ解離極限に相関する状態間のポテンシャルエネルギー差がほとんど無くなる領域で顕著な非断熱遷移を起こす。スピン禁制遷移である電子励起確率、動径結合による非断熱遷移の確率、およびその影響を含めた量子干渉効果などを、スピン軌道 CI 法を用いて解析した。その結果、例えば平行遷移によって B 状態に励起した後、X 状態へ遷移が起こりその遷移確率は核間距離 $R = 8 \sim$

10Bohr あたりで大きな値(0.36-0.47)を取ることが分かった。理論的に求めた遷移確率とストークス位相を使って、Alexander らが実験的に得た角運動量ベクトル \mathbf{J} の分極 $\text{Im}[\mathbf{a}_1^{(1)}(\parallel, \perp)]$ が示す量子干渉効果を概ね再現することができた。

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 9 件)

- ① M. Hatanaka, S. Yabushita, “Theoretical study on the f-f transition intensities of lanthanide trihalide systems”, *J. Phys. Chem.* **A113**, 12615-12625 (2009). 査読有
- ② 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
- ③ M. Morita, S. Yabushita, “Photoionization cross sections with optimized orbital exponents within the complex basis function method”, *J. Comp. Chem.*, **29**, 2317-2329 (2008). 査読有
- ④ M. Morita, S. Yabushita, “Calculations of photoionization cross sections with variationally optimized complex Gaussian-type basis functions”, *Chem. Phys.*, **349**, 1-3, 126-132 (2008). 査読有
- ⑤ M. Morita, S. Yabushita, “Photoionization cross sections with optimized orbital exponents within the complex basis function method”, *J. Comp. Chem.*, **29**, 2317-2329 (2008). 査読有
- ⑥ 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

- ⑦ 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
- ⑧ 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
- ⑨ 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 20 件)

- ① M. Sugawara, “A new control scheme for multi-level quantum system based on effective decomposition by quantum information processing”, The 69th Okazaki Conference on “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics”, Feb 22, 2010, Okazaki
- ② S. Yabushita, “On the use of complex optimized GTOs for the efficient calculations of resonance state energies and photoionization cross-sections”, The 69th Okazaki Conference on “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics”, Feb 21, 2010, Okazaki.
- ③ S. Yabushita, “Spin-orbit CI Studies on the Photoabsorption and Photodissociation of Simple Molecules”, in International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Jan 8, 2010, Kyoto.
- ④ S. Yabushita, “Theoretical study on the f-f transition intensities of

- lanthanide trihalide systems”, International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity, Celebrating Prof. Morokuma’s 75th Birthday, July 20, 2009, Kyoto.
- ⑤ 藪下 聡、「共鳴状態、光イオン化過程の理論研究のための複素座標法の開発」、計算科学研究センター・ワークショップ「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」、2009年1月20日、岡崎コンファレンスセンター、岡崎。
- ⑥ 藪下 聡、「1次元サンドイッチクラスターの電子状態」、次世代スーパーコンピュータプロジェクト ナノ分野グランドチャレンジ研究開発ナノ統合拠点分子科学WG 連続研究会 元素戦略・ナノクラスター連続研究会、2008年12月10日、分子科学研究所、岡崎。
- ⑦ S. Yabushita, “Theoretical study on the electronic and geometric structures of lanthanoid-cyclooctatetraene $\text{Ln}(\text{COT})_2^-$ complexes”, The 2nd international symposium on molecular theory for real systems, Aug. 4, 2008, Okazaki.
- ⑧ S. Yabushita, “Calculations of photoionization cross sections with the variationally optimized gaussian-type complex basis functions”. The 2nd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Dec. 9, 2007, Kyoto.
- ⑨ 藪下 聡、「スピン軌道CI法による分子の光吸収および光分解反応の理論計算」新化学発展協会・先端化学技術部会講演会 2007年10月11日、東京。
- ⑩ 藪下 聡、「希土類元素を含む量子化学計算」日本化学会関東支部大会、2007年9月27日、首都大学東京、東京。
- ⑪ 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、2007年2月27日、岡崎コンファレンスセンター、
- 岡崎。
- ⑫ S. Yabushita, “Electronic and geometric structures of multiple-decker sandwich clusters of $\text{V}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_{n+1}$ and $\text{Ln}_n(\text{C}_8\text{H}_8)_m$ ”, in Practicing Chemistry with Theoretical Tools, on the occasion of Mark S. Gordon’s 65th birthday, Jan. 17, 2007, Hawaii, USA.
- ⑬ S. Yabushita, “Non-crossing type nonadiabatic transitions in diatomic halogen and interhalogen molecules”, 2006 Annual Meeting of Chemical Society, Nov. 25, 2006, Invited Lecture in Theoretical Chemistry session, Tamkang University, Taipei, Taiwan.
- [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]
ホームページ等
http://sepia.chem.keio.ac.jp/kenkyul_new.html http://sepia.chem.keio.ac.jp/kenkyu2_new.html
6. 研究組織
- (1) 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
- (2) 研究分担者
菅原 道彦 (SUGAWARA MICHIIHIKO)
慶應義塾大学・理工学部・専任講師
研究者番号：40276415
- (3) 連携研究者
該当なし