

平成 21 年 4 月 21 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2004～2008

課題番号：20900137

研究課題名（和文）パノスコピック形態制御希土類系物質における 4f 電子状態の理論的研究

研究課題名（英文）Theoretical study on the 4f electronic states in the panoscopically assembled materials

研究代表者

舘脇 洋 (TATEWAKI HIROSHI)

名古屋市立大学・大学院システム自然科学研究科・教授

研究者番号：20002115

研究成果の概要：本研究では 4 成分相対論を使用して 4f 電子を含む原子や分子の電子状態を明らかにすること、大きな系を解くには計算の簡略化が必要となるが、信頼に足る 4f 電子系 model core potential (MCP)法の開発である。4 成分相対論では変分崩壊、そして大成分偏重に基づくエラーが問題となる。当研究で変分崩壊の無い基底関数が全原子に対して開発され、さらに十分の精度を持つが実用に足る大きさの基底関数も開発された。また He と等電子系の重イオンの電子相関エネルギーが計算され、非相対論のそれとは異なること、負のエネルギーをもつ状態からの寄与が無視できないことが示された。全一フッ化ランタノイド LaF~LuF の基底状態が Dirac-Fock-Roothaan 法で求められ、基底状態の f 電子配置が明らかにされた。CASCI 法、MCQDPT2 法等を使用し LaF、CeF、GdF 等の分光定数、励起状態の帰属もなされた。4 成分相対論における電子遷移能率を世界に先駆け開発し、GdF の励起状態の正確な帰属に成功した。4f 電子系に対しての相対論 MCP 法を Gamess 等のよく使われているプログラムに組み込み、3 フッ化ランタニド分子の系統的研究を行ったが、核間距離の定量的計算には動的電子相関を取り入れることが重要であることが示された。さらに実験（築部）グループにより創製された機能分子トライポードとランタニドイオンの相互作用に関する理論研究では、開発された相対論 MCP 法を使用し、実測データを説明する結果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	9,900,000	0	9,900,000
2005 年度	9,900,000	0	9,900,000
2006 年度	7,100,000	0	7,100,000
2007 年度	9,900,000	0	9,900,000
2008 年度	9,900,000	0	9,900,000
総計	46,700,000	0	46,700,000

研究分野：物質・材料科学系

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：4 成分相対論、変分崩壊、基底関数、重原子 2 電子系、電子相関、4f 電子系、スペクトル、遷移確率、2 原子フッ化ランタニド、Hartree-Fock 法、CI 法、CASCI 法、摂動法、2 成分相対論的モデル内殻ポテンシャル、エネルギー勾配計算、3 フッ化ランタニド、トライポード

1. 研究開始当初の背景

| ランタニド原子を含む化学物質の研究に

は 4f 電子の電子状態が深く関与している。ランタニド系列の原子では核荷電の大きさが 57 から 71 と大きく相対論の効果大きい。系の複雑さから理論的な取扱いがランタニド原子を含む分子にはほとんどなかった。

2. 研究の目的

4 成分相対論、2 成分相対論法によりランタニド原子を含む分子系の電子状態の理論的取扱いを確立する。

3. 研究の方法

4 成分相対論による Hartree-Fock 法、CI 法、CASCI 法、摂動法、2 成分相対論的モデル内殻ポテンシャル法による Hartree-Fock 法、CI 法、CASCI 法、摂動法

4. 研究成果

- (1) 変分崩壊のない $H(z=1) \sim Lr (Z=103)$ までの 4 成分基底関数の開発
- (2) 精度の高いコンパクトな $H \sim {}_{103}Lr$ までの 4 成分基底関数の開発
- (3) 4 成分相対論による重原子 2 電子系の電子相関エネルギーの研究
- (4) 2 原子フッ化ランタニドの電子状態の 4 成分相対論による理論的研究
- (5) 4 成分相対論による遷移確率の研究
- (6) 2 成分相対論的モデル内殻ポテンシャル法に基づくランタニド原子の基底関数の開発
- (7) モデル内殻ポテンシャルを大規模計算が可能な ABINIT-MP への組み込み
- (8) モデル内殻ポテンシャルのエネルギー勾配計算のコードの開発と GAMESS、ABINIT-MP への組み込み
- (9) LnX_3 の電子状態の 2 成分相対論に基づく理論的研究
- (10) 実験 (築部) グループとの機能分子 トライポードとランタニドイオンの相互作用に関する共同研究

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 21 件)

- ① S. Tsukamoto, H. Mori, H. Tatewaki, and E. Miyoshi, CASSCF and CASPT2 calculations for lanthanide trihalides LnX_3 using model core potential. Chem. Phys. Lett. Accepted, 査読(有)
- ② H. Moriyama, Y. Watanabe, H. Tatewaki, and H. Nakano, Molecular spinors suitable for four-component relativistic correlation

calculations: studies of LaF^+ and LaF using mult-configurational quasidegenerate perturbation theory.

Int. J. Quantum Chem., accepted, 査読(有)

③ Y. Wasada-Tsutsui, Y. Watanabe, and H. Tatewaki,

Electronic structure of Lanthanide monofluoride in the ground state: Frozen-core Dirac-Fock-Roothaan calculation.

Int. J. Quantum Chem. accepted, 査読(有)

④ H. Tatewaki, S. Yamamoto, H. Moriyama, Y. Watanabe,

The electron affinity of lead: An ab initio four-component relativistic study.

Chem. Phys. Lett. 470, 158-161 (2009), 査読(有)

⑤ S. Yamamoto, H. Tatewaki, and T. Saue, Dipole allowed transitions in GdF : A four-component relativistic general open-shell configuration interaction study.

J. Chem. Phys. 129, 244505-1~5 (2008), 査読(有)

⑥ H. Tatewaki, S. Yamamoto, Y. Watanabe, and H. Nakano,

Electronic Structure of CeF from frozen-core four-component relativistic quasidegenerated perturbation theory.

J. Chem. Phys. 128, 214901 1-8 (2008), 査読(有)

⑦ Y. Kataoka, D. Paul, H. Miyake, T. Yaita, E. Miyoshi, H. Mori, S. Tsukamoto, H. Tatewaki, S. Shinoda, and H. Tsukube,

Experimental and Theoretical approaches toward Anion-responsive tripode-lanthanide complex: mixed donor ligand effects on lanthanide complexation and luminescence sensing profiles.

Chemistry; A Chem. Eur. J., 14, 5258-5266 (2008), 査読(有)

⑧ H. Moriyama, Y. Watanabe, H. Nakano, and H. Tatewaki,

The electronic structure of LaF^+ and LaF by frozen-core four-component relativistic second-order multiconfiguration quasidegenerate perturbation theory.

J. Phys. Chem. A112, 2683-2692 (2008), 査読(有)

⑨ Y. Wasada-Tsutsui, Y. Watanabe, and H. Tatewaki,

Electronic Structures and Bonding of CeF : A Frozen-Core Four-Component Relativistic Configuration Interaction Study.

J. Phys. Chem. A111, 36, 8877-8883 (2007),
査読(有)

⑩R. Makita, K. Tanaka, Y. Onuki, and H. Tatewaki,
Inversion of 4f-states in CeB₆ thermally excited states f at 430K.
Acta Cryst. B63 683-692 (2007),
査読(有)

⑪Y. Watanabe, H. Nakano and H. Tatewaki,
The effect of removing the no-virtual-pair approximation on the correlation energy of the He isoelectronic sequence.
J. Chem. Phys. 125, 174105-1 - 8 (2007),
査読(有)

⑫ S. Yamamoto, H. Tatewaki, and Y. Watanabe,
Gaussian-type function set without prolapse for the Dirac-Fock-Roothaan equation (II): ₈₀Hg through ₁₀₃Lr.
J. Chem. Phys. 125, 054106-1 - 5 (2006),
査読(有)

⑬H. Tatewaki, Y. Watanabe, S. Yamamoto and E. Miyoshi,
Electronic structure of The GdF molecule by Frozen-core-4-component relativistic configuration interaction calculations.
J. Chem. Phys. 125, 044309-1-9 (2006),
査読(有)

⑭S. Yamamoto, H. Tatewaki, H. Moriyama, and H. Nakano,
A study of the ground state of manganese dimer using quasidegenerate perturbation theory.
J. Chem. Phys. 124, 124302-1-8(2006),
査読(有)

⑮ M. Stanke, J. Karwowski, and H. Tatewaki,
Kinetically-balanced Dirac equation properties and applications.
Mol. Phys. 104, 2085-2092(2006),
査読(有)

⑯M. Sekiya, T. Noro, E. Miyoshi, Y. Osanai, and T. Koga,
Relativistic correlating basis sets for lanthanide atoms from Ce to Lu.
J. Comput. Chem. 27, 463-470, (2006).
査読(有)

⑰Y. Watanabe, H. Tatewaki, T. Koga, and O. Matsuoka,
Relativistic Gaussian basis sets for molecular calculations: Fully optimized single-family exponent basis sets for H-Hg.
J. Comp. Chem. 27, 48-52 (2006),
査読(有)

⑱Y. Watanabe and H. Tatewaki,
Correlation energies for He isoelectronic

sequence with Z = 2 -116 from four-component relativistic configuration interactions.

J. Chem. Phys. 123, 074322-1-7(2005),
査読(有)

⑲H. Tatewaki and T. Noro,
Correlation energies for the He isoelectronic sequence with Z=1 to 120 from the 3rd order Douglas-Kroll Hamiltonian.

Chem. Phys. Letters 399 480-483 (2004),
査読(有)

⑳H. Tatewaki and Y. Watanabe,
Gaussian-type functions without prolapse from ₁H through ₈₃Bi for the Dirac-Fock-Roothaan equation.

J. Chem. Phys. 121 4528-4533 (2004),
査読(有)

㉑ Relativistic correlation energies of Helium-like atoms.

Pestka, H. Tatewaki, and J. Karwowski,
Phys. Rev. A70, 024501-1-3 (2004),
査読(有)

[学会発表] (計 24 件)

- ① 森山 浩子、渡辺 祥弘、中野 晴之、館脇 洋
LaO の電子状態について
分子科学討論会 2008年9月 福岡
- ② 山本茂義、館脇 洋、Trond Saue
4成分相対論 CI 計算による GdF 分子の励起状態の解析 (II)
分子科学討論会 2008年9月 福岡
- ③ 塚本 晋也、森 寛敏、館脇 洋、三好永作
相対論的モデル内殻ポテンシャル(MCP)法によるフッ化ランタニドの電子状態の研究
分子科学討論会 2008年9月 福岡
- ④ 藤原 崇幸、森 寛敏、館脇 洋、三好永作
相対論的モデル内殻ポテンシャル(MCP)法による3価の希土類イオンの水和構造についての理論研究
分子科学討論会 2008年9月 福岡
- ⑤ 館脇 洋、森山 浩子、和佐田 祐子、渡辺 祥弘、中野 晴之
LaF と CeF の4成分相対論 MCQDPT 法による電子状態
第1回分子科学討論会 2007年9月 仙台
- ⑥ 和佐田(筒井) 祐子、渡邊 祥弘、中野 晴之、館脇 洋
フッ化ランタニドの基底状態について

- の理論的研究
第1回分子科学討論会 2007年9月
仙台
- ⑦ LaF と La0 の電子状態について
森山 浩子, 渡辺 祥弘, 中野 晴之,
館脇 洋
第1回分子科学討論会 2007年9月
仙台
- ⑧ 塚本 晋也, 森 寛敏, 館脇 洋,
三好 永作
相対論的モデル内殻ポテンシャルによる
ランタノイド二原子分子 LnX (Ln=Ce, Gd,
Yb, X=H, O, F) の電子状態計算
第1回分子科学討論会 2007年9月
仙台
- ⑨ 藤原 崇幸, 森 寛敏, 館脇 洋,
三好 永作
モデル内殻ポテンシャルによる希土類イ
オンの水和構造についての理論研究
第1回分子科学討論会 2007年9月
仙台
- ⑩ 渡辺 祥弘, 中野 晴之, 館脇 洋
no-virtual-pair 近似による He-like イ
オン原子の相対論的相関エネルギーへの
影響
第1回分子科学討論会 2007年9月
仙台
- ⑪ S. Yamamoto, H. Tatewaki, and M.
Watanabe
Constructing-prolapse free
Gaussian-type basis sets for the
Dirac-Fock-Roothaan equations: $_{80}\text{Hg}$
through $_{103}\text{Lr}$
Chemical Accuracy and Beyond, ICQC-
2006, Satellite, Tokyo, May 17-19,
2006
- ⑫ M. Watanabe and H. Tatewaki
Correlation energies for He
isoelectronic sequence with $Z=2-116$
from four-component relativistic
configuration interactions.
ICQC2006, Kyoto, May 21-26, 2006
- ⑬ T. Noro, M. Sekiya, Y. Osanai, E.
Miyoshi, T. Koga and H. Tatewaki
Web application of segmented CGTF
basis sets for the atoms from H to Lr.
ICQC2006, Kyoto May, 21-26, 2006
- ⑭ T. Tsukamoto, H. Mori, S. Irel. K.
Morokuma, H. Tatewaki, and E. Miyoshi
Chemical interaction analysis of
tripods containing lanthanide
elements.
ICQC2006, Kyoto May, 21-26, 2006
- ⑮ S. Yamamoto and H. Tatewaki
Electronic structures of molecules
containing heavy metal atoms
Material-oriented Quantum Chemistry,
ICQC2006 Satellite, Osaka May
27-29, 2006
- ⑯ 山本 茂義, 館脇 洋, 渡辺 祥弘
prolapse-free 4成分 Gaussian-type 基底
関数の開発: Hg~Lr
分子構造総合討論会、2006年9月
静岡
- ⑰ 館脇 洋, 渡辺 祥弘, 山本 茂義,
三好 永作
4成分相対論 CI 計算による GdF 分子の励起
状態の解析
分子構造総合討論会、2006年9月
静岡
- ⑱ 渡辺 祥弘, 館脇 洋
4成分相対論的配置間相互作用計算を用
いた He-like 原子の相関エネルギー
分子構造討論会、2005年9月 東京
- ⑲ 野呂武司, 関谷雅弘, 長内 有, 三好英作,
古賀俊勝, 館脇 洋
基底関数のための web application の
開発
分子構造討論会、2005年9月 東京
- ⑳ 館脇 洋, 渡辺 祥弘, 野呂 武司, Pestka
Grzegorz, Karwowski Jacek
相対論による He と等電子イオン系の電子
相関エネルギー
分子構造討論会、2005年9月 東京
- ㉑ 塚本晋也, 森 寛敏, 野呂武司, 館脇 洋,
三好永作
モデル内殻ポテンシャル(MCP) を使った
ランタノイドハロゲン化物の電子構造
分子構造討論会、2005年9月 東京
- ㉒ H. Anjima, E. Miyoshi, T. Noro, and
H. Tatewaki
Development of model core potential for
transradon elements and their
application to some solvent systems
PACIFICHEM (環太平洋国際化学会議)
2005年12月 ハワイ
- ㉓ S. Tsukamoto, H. Mori, T. Noro, H.
Tatewaki, and E. Miyoshi
Model core potential calculation on
electronic structures of lanthanide
compounds
PACIFICHEM (環太平洋国際化学会議)
2005年12月 ハワイ
- ㉔ 渡辺祥弘, 館脇 洋
変分崩壊のない4成分相対論的基底関数
II

分子構造総合討論会、2004年 10月
広島

[その他]

ホームページ等

<http://www.nsc.nagoya-cu.ac.jp/~htatewaka/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舘脇 洋 (TATEWAKI HIROSHI)

名古屋市立大学・大学院システム自然科学
科学研究科・教授

研究者番号：20002115

(2) 研究分担者

三好 永作 (MIYOSHI EISAKU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：70148914

(3) 連携研究者

なし

