

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

**世界最高精度理論計算：多原子系電子構造・磁化の一般規則発見**

横浜国立大学工学研究院の Hannes Raebiger（ハンネス・レービガー）准教授と、工学府の学生、吉田大輔は、金属分子の電子構造の研究を行い、多原子分子の電子状態・磁化・対称性を決めるための重要な規則を発見しました。

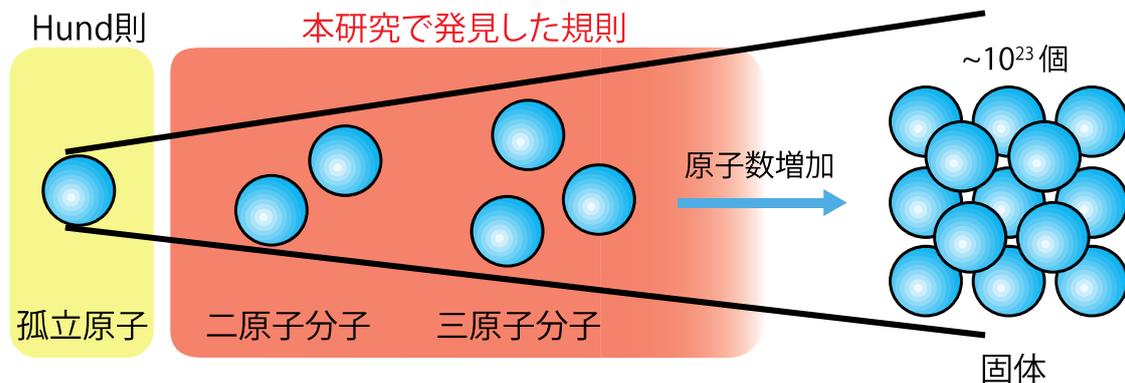
1925 年に Friedrich Hund によって発表された孤立原子内の磁化に対する経験則は、現代物理・化学・材料学の分野で基礎として有名で、全ての孤立原子の基底状態及び励起状態を決めることができる一般規則として知られています。

しかしながら、Hund 則（フント則）の発見後、およそ 90 年間、原子 2 個以上の多原子分子について電子状態・磁化を決めるための規則は未知のままでした。本研究では、その 90 年間未知の規則を発見しました。

本研究では、世界最高精度の第一原理計算によってアルミニウムの二原子及び三原子分子の電子状態を明らかにしました。このことにより、任意の元素に応用できる一般性の高い多原子系の電子構造及び磁化を決める規則を発見しました。本規則は、Hund 則のように物理・化学・材料学の分野で基礎となることが期待されます。

本研究成果は、Daisuke Yoshida and Hannes Raebiger, *Scientific reports* 5, 15760 (2015) [DOI: 10.1038/srep15760] に発表されました。

本研究で発表された電子構造の安定化のメカニズム、及び磁化の規則は、孤立原子に対する Hund 則以来の、金属分子に対する一般則である。



本件に関するお問い合わせ先

横浜国立大学 工学研究院 Hannes RAEBIGER（ハンネス・レービガー）

電話 045-339-4149 E-mail: hannes@ynu.ac.jp

Web: <http://ssmt.ynu.ac.jp/>

横浜国立大学 工学府 物理情報工学専攻 吉田大輔

E-mail: yoshita-daisuke-rx@ynu.jp

## 本研究の背景

原子、分子、固体などの物質は複数の原子の集合体である。孤立原子の構造は、20世紀に入ってから実験によってしだいに明らかにされてきた。原子は正電荷を持つ原子核と負電荷を持つ電子が静電気力によって互いに束縛し合って安定な状態を持つ。孤立原子内の電子の安定状態についての経験則は、Friedrich Hund によって 1925 年に発表された (Hund 則)。Hund 則は周期表の全ての元素に普遍的な規則であり、現代の量子物理学・化学の基礎として定着している。

物性の1つである磁化(物質の磁氣的性質)は、各々の電子が持つスピンと呼ばれる物性と、電子の軌道角運動による電荷の流れから生ずる磁化を起源としている。そしてこれらの集団的な配向によって物質固有の磁性が現れる。

Hund 則によれば、孤立原子内では電子のスピンと軌道角運動量(空間分布の対称性に直接関係する)による磁化が最大になるような電子状態が最安定となる。

Hund 則に従って、周期表上の全ての元素について孤立原子の最安定な電子状態を容易に知ることが可能であり、原子固有の磁化を見積もることができる。

Hund 則の物理的解釈を巡る研究も行われた。1929 年に J. C. Slater が電子の量子力学的性質に基づいた磁化の解釈を行った。しかしながら当時は、電子どうしが相互に反発し合いながら原子核の周りを運動する効果(電子相関)を全電子について考慮する厳密な理論計算は、孤立原子でさえ困難であった。1970 年代以降になると計算機技術の進歩によって孤立原子程度の第一原理計算を行うことが可能になり、1984 年、R. Boyd による、厳密な数値計算に基づいたスピンの規則についての解釈が発表された。また 2010 年には T. Oyamada らによってスピン及び軌道角運動量の規則が当時最高精度の第一原理計算によって正しく解釈された。それらの Hund 則の厳密解釈によると、孤立原子の安定性は電子が持つエネルギーの成分によって記述することができる。

物質を構成する原子核と電子は、静電気力が平衡して安定な結合状態を形成している。静電気力は、電子-原子核間引力、電子間斥力、及び原子核間斥力に分類され、それぞれのポテンシャルエネルギー(全エネルギーの成分)に起因して生じる。

孤立原子においては、電子-原子核間引力ポテンシャルエネルギーの低下(強い引力を受ける状態)

によって、最大のスピン及び軌道角運動量を持つ電子状態が安定化されるというのが Hund 則に対する正しい解釈である。

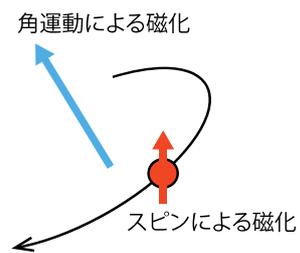
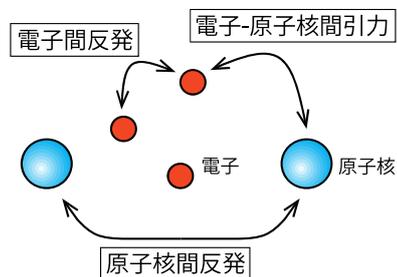


図. 電子に起因する磁化



では、化学結合によって結ばれた多原子分子に対して、安定状態を決める規則は存在するのだろうか？

Hund の経験則が発表されてからおよそ 90 年の間、この問題に対する答えは未知のままである。その主な原因は、異なるスピン又は対称性を持つ電子状態のエネルギーの差が非常に小さいことである。現代のスーパーコンピュータの計算能力の向上を以てしても、二原子や三原子程度の小さな分子でさえ、電子相関を高精度に取り入れ、エネルギーの差を議論できるような高精度の第一原理計算を果たす事は難しい。実験・理論ともに、研究例が非常に乏しいのが現状である。

本研究では、とりわけ研究データが少なく未解決問題を含んでいたアルミニウム分子の電子状態について、我々は現状で世界最高精度の第一原理計算によってその安定性を明らかにし、分子を構成する原子数に依存しない新たな電子状態及び磁化を決める規則を発見することに成功した。

### 本研究の概要

アルミニウムの二原子分子  $\text{Al}_2$  及び三原子分子  $\text{Al}_3$  の安定状態は、分子内電子のスピンの自発的に揃い大きい磁化を持っている高スピン状態と、反平行を伴い小さな磁化を持つ低スピン状態がある(右図)。  $\text{Al}_2$  は高スピン状態が最も安定(基底状態)であることが知られていたが、  $\text{Al}_3$  はどちらのスピン状態が安定であるかという問題は実験・理論ともに未解決のままであった。

我々は、  $\text{Al}_2$  は Hund 則に従うような高スピン基底状態、  $\text{Al}_3$  は Hund 則に従わない低スピン基底状態を持つことを世界最高精度の第一原理計算によって明らかにした。さらに、そのように逆のスピン状態が安定化されるメカニズムを、電子相関の重要な性質によって統一的に説明することに成功した。

第一原理計算において電子相関の精度が不十分であると、  $\text{Al}_2$  及び  $\text{Al}_3$  ともに高スピン基底状態を導く。  $\text{Al}_3$  の低スピン基底状態への逆転は、高精度に電子相関を取り入れることによって初めて得られる。一方  $\text{Al}_2$  は、電子相関によって相対的な安定性は変わらず高スピン基底状態を示す。

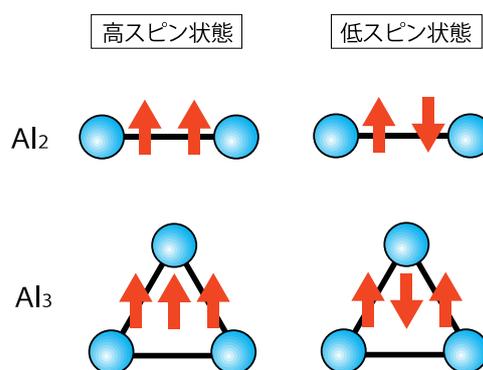


図.  $\text{Al}_2$  及び  $\text{Al}_3$  が持つなスピン状態

このとき、Al<sub>2</sub> の高スピン基底状態は Hund 則を満たすが、Hund 則の伝統的解釈のように電子-原子核間引力ポテンシャルエネルギーは最小というわけではない。一方、Al<sub>3</sub> の低スピン基底状態は Hund 則には反するが、最小の電子-原子核間引力ポテンシャルエネルギーを持つ(下表)。

表. 安定性と電子-原子核間引力ポテンシャルエネルギーの比較

	Al <sub>2</sub>		Al <sub>3</sub>	
	低スピン状態	高スピン状態	低スピン状態	高スピン状態
安定性	励起状態	基底状態	基底状態	励起状態
引力ポテンシャル	最大	中間	最小	最大

この事実は、従来の Hund 則解釈のようにエネルギー成分に依存する議論では、多原子分子の安定性を統一的に記述できないことを示唆する。(Hund 則解釈によれば、電子-原子核間引力ポテンシャルエネルギーが最小となる高スピン状態が最安定である！)

Al<sub>2</sub>、Al<sub>3</sub> の基底状態のスピンの違いが電子相関に起因していることに着目し電子相関効果の解析を行った。電子相関による電子の密度分布の変化を下図に示す。電子相関によって電子密度が増加した領域を黄・赤、減少した領域を青で示している。

Al<sub>2</sub> の低スピン状態、及び高スピン状態はいずれも分子軸の側面に電子密度の増加がみられる。これは電子を共有する結合が、分子軸の側面に生じて強くなることを意味する。結合を形成する効果は両方のスピン状態で共通である。

一方 Al<sub>3</sub> の場合、電子密度の増加は、高スピン状態では二等辺三角形構造の底辺に沿ってみられるが、低スピン状態は三辺全ての軸上に大きな増加がみられる。

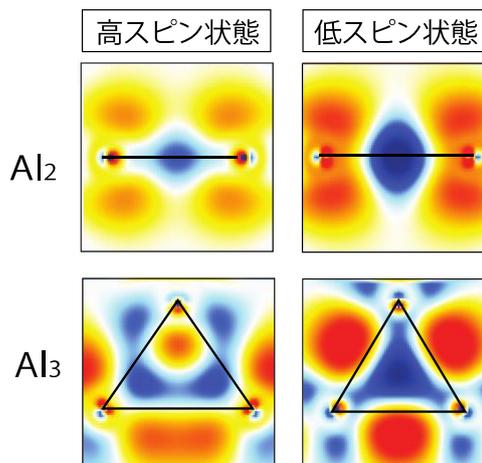


図 電子相関による電子密度分布の変化

このように、電子相関による安定化の本質は強い結合を形成することにある。Al<sub>3</sub> における低スピン状態の安定化は、電子相関によって高スピン状態よりも強い結合を全ての原子間に形成することによって説明できる。

我々は、電子相関によって電子密度が増加・減少する領域が、分子の空間対称性によって決められるという新しい規則を発見した。この新たな一般則によって、従来の結合描像から導かれる構造を見れば、大規模な数値計算を行うことなく、電子相関の効果まで予測し基底状態を決めることが可能である。

本研究で発見した電子相関効果の規則は、スピンだけではなく電子密度分布の空間対称性の安定性を記述することもできる。さらに4原子以上のアルミニウム分子の事例にお

いても矛盾しないことを確認した. 原子数に依存しない一般性の高い電子状態と磁化を決める規則であることを確信している.