

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |                                                                                                                                                                                               |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 題目(和文)            | アルカリ金属原子スピクラスターの生成に関する研究                                                                                                                                                                      |
| Title(English)    | Generation of alkali-metal atomic spin cluster                                                                                                                                                |
| 著者(和文)            | リウカン                                                                                                                                                                                          |
| Author(English)   | Xuan Liu                                                                                                                                                                                      |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第9316号,<br>授与年月日:2013年9月25日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:伊藤 治彦,宗片 比呂夫,梶川 浩太郎,渡辺 正裕,菅原 聡                                                                       |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第9316号,<br>Conferred date:2013/9/25,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文                                                                                                                                                                                          |
| Type(English)     | Doctoral Thesis                                                                                                                                                                               |

博士論文

アルカリ金属原子スピクラスターの生成  
に関する研究

Generation of alkali-metal atomic spin cluster

東京工業大学大学院 総合理工学研究科  
物理電子システム創造専攻

Liu Xuan

2013年8月1日

# 目次

|          |                              |            |
|----------|------------------------------|------------|
| <b>1</b> | <b>序論</b>                    | <b>1</b>   |
| 1.1      | クラスター研究の発展                   | 1          |
| 1.2      | アルカリ金属スピunkラスター              | 1          |
| 1.3      | 完全スピン偏極クラスター                 | 2          |
| 1.4      | スピunkラスターの生成                 | 3          |
| 1.5      | 研究目的                         | 4          |
| <b>2</b> | <b>ハイブリッド汎関数法</b>            | <b>5</b>   |
| 2.1      | 非経験的計算法                      | 5          |
| 2.2      | 密度汎関数法                       | 9          |
| 2.3      | 基底関数系                        | 23         |
| 2.4      | 様々な汎関数法                      | 24         |
| <b>3</b> | <b>形状と結合エネルギー</b>            | <b>27</b>  |
| 3.1      | 構造最適化                        | 27         |
| 3.2      | 最適構造                         | 28         |
| 3.3      | 全スピン状態におけるエネルギー変化            | 54         |
| 3.4      | Lowest spin 状態におけるエネルギー変化    | 56         |
| 3.5      | Highest spin 状態におけるエネルギー変化   | 58         |
| 3.6      | ヤーン・テラー効果                    | 59         |
| <b>4</b> | <b>B3P86 法を用いた最高スピン状態の解析</b> | <b>62</b>  |
| 4.1      | 既存計算法比較                      | 62         |
| 4.2      | 計算結果                         | 66         |
| 4.3      | 交換相関エネルギー                    | 69         |
| 4.4      | スピン依存構造変化                    | 76         |
| 4.5      | 分子軌道                         | 79         |
| <b>5</b> | <b>実証実験に向けて</b>              | <b>86</b>  |
| 5.1      | 2体反応による自己組織化                 | 86         |
| 5.2      | レーザー冷却原子のスピン偏極               | 94         |
| <b>6</b> | <b>結論と今後の展望</b>              | <b>113</b> |
| 6.1      | 結論                           | 113        |
| 6.2      | 今後の展望                        | 114        |
|          | 謝辞                           | 116        |
|          | 参考文献                         | 117        |

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| 本研究に関連する論文等                         | 121        |
| <b>Appendix</b>                     | <b>123</b> |
| A    スピン依存結合エネルギー . . . . .         | 123        |
| B    スピン依存結合距離 . . . . .            | 132        |
| C    計算法比較 . . . . .                | 141        |
| D    交換相関エネルギーと結合エネルギーの関係 . . . . . | 142        |

# 1 序論

有限個の原子・分子で組成したクラスターは原子・分子と液体・個体の中間的な相であり、クラスター相として定義することができる。原子・分子集合体のサイズは  $10^5$  個以上になると、表面原子の占める割合が全体 10% 以下となり、ほとんどの原子・分子は内部に存在することになる。この時もはやクラスターと呼ばず、超微粒子として定義される。超微粒子は個体に類似したバンド構造を持つこともある。クラスターの分類法としてクラスターサイズによるものがあり、集合数によって電子のエネルギー構造が様々に変化し、と同時にクラスター物性の変化も起こる<sup>1)</sup>。そして、結合による分類もよく用いられてきた。結合の違いから主に van der Waals、水素結合、共有結合、イオン結晶、金属の 5 種類がある。van der Waals クラスターの最も典型的な例は希ガスクラスターである。バルクの希ガスでは細密充填構造の面心立方構造 (fcc) をとるのに対して、少数個原子からなるクラスターでは正 20 面体構造 (icosahedron) をとることがある。それは表面エネルギーを最小化する結果である<sup>2)</sup>。金属クラスターは伝導電子の共有によって結合が生じる。金属結合の最も単純な例はアルカリ金属の場合であり、ジェリウム模型から電子準位に価電子を詰めていき、電子殻がいっぱいまで充填されると閉殻の電子構造が現れ、クラスターが安定となる。このような説明はシェル模型という<sup>3)</sup>。そうすると 2 量体では  $1s$  準位が充填され、8 量体では  $1s$  と  $1p$  準位が充填される。そうするとアルカリ金属クラスターの安定条件は魔法数と完全に一致することになる<sup>4)</sup>。

## 1.1 クラスター研究の発展

1970 年代以降、分子線技術の発達によってクラスターの生成及び検出が可能となった。Smalley、Levy らによるパルス分子線、超音速自由ジェットとパルスレーザーを組み合わせた、超低温気体分子のレーザー分光の開発もクラスター研究の起源となった。このような技術の発展によって、様々なクラスターの構造、ダイナミックスが高分解能レーザーと低温によって簡素化されたスペクトルから詳細に解明することが可能となった。スイスの Schumacher らはアルカリ金属クラスターについて先進的な研究を行った<sup>5)</sup>。更に 1980 年代、Bondebey、Smalley らによってパルスレーザーを金属に照射し、クラスターを生成させる方法（レーザー蒸発法）が開発され、高融点の金属クラスターを生成することが可能となった。代表的な例として Smalley と Kroto らによって発表された  $C_{60}$  は物理及び化学分野で大きな反響を引き起こした<sup>6)</sup>。

## 1.2 アルカリ金属スピンクラスター

最外殻に 1 つの  $s$ -電子のみ存在するため、アルカリ金属クラスターが多くの実験や理論で研究されてきた。更にその強い反応性、典型性と金属性によって、分子設計<sup>7)</sup>、物質構築<sup>8)</sup> と理論検証<sup>9)</sup> によく使われてきた。過去の研究ではその最適構造、結合解離エネルギー、イオン化エネルギーについて高精度で計算されていた<sup>10)</sup>。各サイズのクラスターでは最低スピン状態において最適構造が現れる。計算された最低スピン状態の結合エネルギー、結合距離、イオン化エネルギーが実験値とよく一致することが分かる。

しかし、アルカリ金属クラスターはスピン状態によって異なる安定構造を持つ場合がある。Figure1.1

で示すように  $Rb_4$  クラスタについて、トータルスピン  $S = 0$  の場合、つまり最低スピン状態では平行四辺形の形をとるが、 $S = 1$  の場合は正方形に変化する、このようなスピン依存構造変化が起こるクラスタのことを我々がスピנקラスタと呼ぶ<sup>11)</sup>。このスピン依存構造変化は理論的にあまり解明されていない。更に、反応性の高い少数個原子のアルカリ金属クラスタの生成だけで非常に困難であり、そこからのスピンコントロールは今まで実験的に行うことができなかった。近年の実験技術の発達と微細化の進みによって、このようなサブナノスケールでの物質コントロールが必要となってきた、このような構造変化を誘起する要因の解明が必要不可欠となってきた。

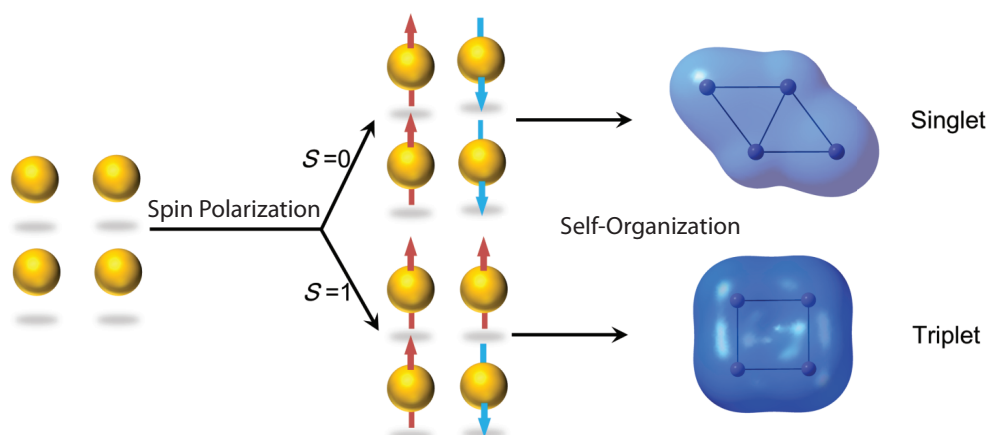


Figure 1.1 Self-organization of four Rb atoms under spin polarization. Each Rb atom has either up-spin or down-spin. The motif of the cluster is parallelogram in the singlet ( $S = 0$ ) state, while square in the triplet ( $S = 1$ ) state, where  $S$  is the total spin of the system. The blue cloud drawn on the right-hand side represents the density distribution of the peripheral electrons.

更に、完全スピン偏極の場合でも僅かであるが結合エネルギーが生じ、極低温環境では形成可能だと考えられる。

### 1.3 完全スピン偏極クラスタ

Pauli の排他原理から  $S = 1$  状態における  $H_2$  分子の結合が不可能であることが古くから知られている。ところで、分子線技術と分光技術の発展により、H 元素と同様な最外殻 1 つの  $s$ -電子しか持たないアルカリ金属元素では  $S = 1$  状態におけるクラスタ結合が可能であることが最近になって明らかになってきた。つまり固体相が常磁性を示すアルカリ金属は少数個原子のクラスタ相では強磁性を示すことになる。ゆえに、このような結合は強磁性結合 (Ferromagnetic bond: FB) と呼ばれている。Li と Na の完全スピン偏極クラスタ形成については Visser らは原子価結合法 (Valence bond theory: VB theory) を用いて説明した。それは主に  $s$ -電子の  $p$ -電子層への励起現象だと考えられていた<sup>12)</sup>。それによってクラスタ全体のエネルギーが降下し、安定になると説明される。しかし、 $s$ -電子の励起による具体的なエネルギー変化が示されず、Coulomb エネルギー、交換相関エネルギー、そしてその他のエネルギーの変化は未だに不明である。更に、比較的重い元素の Rb、Cs に対し、そのような理論がまだなく、 $d$ -電子層の介入によってエネルギー安定化のメカニズムがより複雑になる

と思われる。そして、Rb や Cs の完全スピン偏極クラスター向けの計算法もまだ開発されておらず、理論研究はまだ初期段階にある。しかしながら、Rb や Cs クラスターの実用性は非常に高い。特にナノスケールテクノロジーや極低温分子科学の研究に大いに役に立つと言われている<sup>13)</sup>。

#### 1.4 スピクラスタの生成

アルカリ金属クラスターの最安定状態について数多くの理論計算が行われてきた<sup>12) 14) 15)</sup>。しかし、実験的な証明はまだ少ない、特に Rb や Cs の比較的重い元素に対して、最近では 3 量体の発見に成功した<sup>16)</sup>。3 量体よりサイズの大きいクラスターの発見はまだできていない。なぜなら、アルカリ金属は非常に活発な金属であるため、基板と接触すると強い化学結合が生じる。アルカリ金属原子間の相互作用が非常に弱いため、基板との結合が支配的になり、結晶構造が基板に依存してしまうため、孤立クラスターの生成が困難となる。それを解決するために我々はアルカリ金属と希ガスの non-wetting 現象<sup>17) 18)</sup> を利用し、Figure 1.2 に示すように MgO 基板上に Ar 層を作り、その上にアルカリ金属を堆積させる。するとアルカリ金属原子間の相互作用は Ar との相互作用により強いのでクラスターの生成が可能である。そこで最も重要となるパラメーターはアルカリ金属クラスター原子間の結合エネルギーが如何に希ガス-アルカリ金属間相互作用より強いかを分析することである。

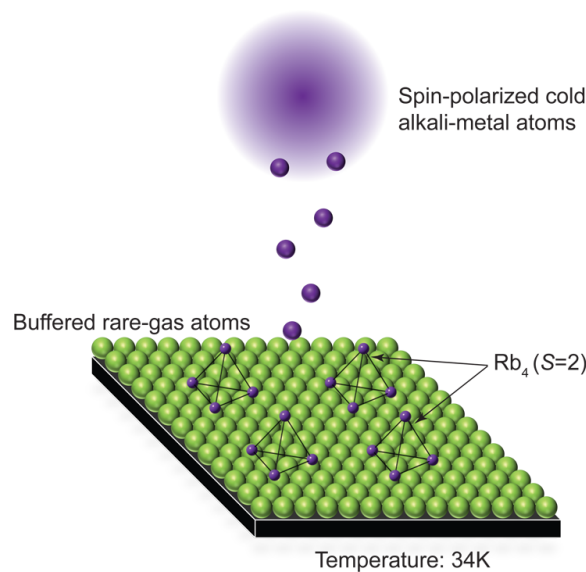


Figure 1.2 Generation of spin clusters from spin-polarized cold alkali-metal atoms. Cold atoms are generated by Magneto-optical trap: MOT. Spin-polarization is made by optical pumping technique and zeeman pumping technique. The substrate is coated by Ar atoms that can be cooled down to 5K. alkali-metal atoms deposited on the Ar surface will bond together to generate clusters because of the self-organization effect.

## 1.5 研究目的

本研究はアルカリ金属スピクラスターの結合メカニズムについて理論的に分析し、その実験的な生成可能性について評価する。具体的に

- アルカリ金属 (Li、Na、K、Rb、Cs) の 5 種類の元素に対し、クラスターサイズ  $n=2\sim 8$  ( $n$ =原子数) まで系統的に調べ、最安定状態のみならず、各サイズのクラスターの全スピン状態における安定構造を決定し、その結合エネルギー、結合距離、クラスター形状などを計算する。
- Rb や Cs の比較的重い元素に対し、実証実験への知見を得るため、最適な計算手法を開発する。
- エネルギーの観点からスピクラスターの生成メカニズムを解明する。
- 熱力学の観点からスピクラスターの最適な生成温度や環境について見積、最も生成しやすいクラスターを予測する。
- スピクラスターの非破壊的検出手法を検討する。

## 2 ハイブリッド汎関数法

量子計算では原子や分子、そしてマクロな物質を理論的に解明するのに Schrödinger 方程式を厳密に解く必要がある。しかし、水素原子のような簡単な系の Schrödinger 方程式を解くことが可能であるが、それ以上の複雑な系では厳密解を得ることが非常に困難である。そこで、より Schrödinger 方程式の厳密解に近い複数の計算理論が考案されてきた。その中でも実験的パラメータを全く用いられない非経験的計算法や実験データに基づくパラメータを含む半経験的計算法、更に波動関数理論の代わりに電子密度を用いる密度汎関数法などがある。

### 2.1 非経験的計算法

量子力学が誕生した初期頃、完全な精密理論計算では計算量が膨大なためパラメーター導入された近似理論が主な研究手法であった。近年コンピューター計算の高速化に伴い、パラメーターを導入しない非経験的計算法 (*ab initio* calculation) が実際に使用することが可能となり、多くの計算法が開発されてきた。その中でも Hartree-Fock 法 (HF)、Møller-Plesset 摂動法 (MP)、クラスター展開法 (CCSD) は代表的な手法となり、多くの理論計算に用いられている。

#### 2.1.1 Hartree-Fock 法

Hartree-Fock 法は 1 つの電子だけに着目し、周りにある原子核や他の電子の作る平均場の中で運動していると考える手法である。これは独立粒子モデル (Independent particle model) と呼ばれる概念である。Hartree-Fock 法には主に Born-Oppenheimer 近似 (adiabatic approximation) と分子軌道の 2 つの部分で構成され、多粒子問題である Schrödinger 方程式を 1 電子問題に置き換えた。

##### 2.1.1.1 Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer 近似は Bron 氏と Oppenheimer 氏によって導入された近似である。具体的に、電子と比較して原子核の質量は遥かに大きいことと光速に近い電子の運動と比べて、原子核の運動は遥かに小さいことによって、電子に対して原子核はほとんど動かないと仮定する考えである。Born-Oppenheimer 近似を用いた分子の Schrödinger 方程式は電子と原子核に対する 2 つの Schrödinger 方程式に分離することができる。<sup>19)</sup> 原子核に関する Schrödinger 方程式は

$$(\hat{H}_n + E_e)\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_n = \sum_a^{N_n} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \right) + \sum_{a<b}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (2.2)$$

$\hat{H}_n$  は原子核ハミルトン演算子である。電子に関する Schrödinger 方程式は

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_e = \sum_i^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_i^{N_e} \sum_a^{N_a} \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i<j}^{N_e} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

$\hat{H}_e$  は電子ハミルトン演算子である。更に、電子に関する **Schrödinger** 方程式に原子核間の相互作用項を入れることによって、系全体のエネルギー安定性を評価することになり、電子ハミルトン演算子は

$$\hat{H}_{en} = \sum_i^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) - \sum_i^{N_e} \sum_a^{N_a} \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i < j}^{N_e} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a < b}^{N_n} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (2.5)$$

となる。化学反応や分子構成に関わる最も重要なのは電子の動きと分布なので、電子状態を求めることが重要である。つまり式 2.5 を解くことになる。

### 2.1.1.2 分子軌道

3 体以上の **Schrödinger** 方程式を解くことが困難であるため、更なる近似を行う必要がある。それは分子軌道 (**Molecular orbital: MO**) の導入である。分子軌道は 1 電子座標だけ含む関数であり、ここでは  $\varphi(x)$  と書く。電子がスピンを持つため分子軌道  $\varphi(x)$  は空間座標  $\phi(r)$  とスピン部分  $\alpha\beta$  に分けて書くと

$$\varphi(x) = \begin{cases} \phi(r)\alpha(\omega) \\ \phi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.6)$$

となる。 $\phi(r)$  は空間軌道 (**Space orbital**) であり、スピン関数を含む分子軌道はスピン軌道 (**Spin orbital**) と呼ぶ。なお、分子軌道は原子軌道の考え方を原子系から分子系に拡張したものであるり、原子軌道と同様な電子分布を与える。

電子は 2 つ以上の場合ではそれぞれの電子が別々の分子軌道に入るように分子軌道を割り当てる。2 電子系の場合、電子 **a** の座標を  $r_a$  とし、電子 **b** の座標を  $r_b$  とする。それぞれ入る分子軌道は  $\phi_a(r)$  と  $\phi_b(r)$  となる。そうすると、電子が分子軌道に入るパターンは 2 つあり、それぞれ  $\phi_a(r_a)\phi_b(r_b)$  と  $\phi_a(r_b)\phi_b(r_a)$  となる。更に **Pauli** の排他原理から電子交換について波動関数は負になるので

$$\Psi(r_a, r_b) = -\Psi(r_b, r_a) \quad (2.7)$$

となる。全体の波動関数は

$$\Psi(r_a, r_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(r_a)\phi_b(r_b) - \phi_a(r_b)\phi_b(r_a)] \quad (2.8)$$

となる。**He** 原子の場合、スピン軌道も考慮すると 1s 軌道に  $\alpha$  スピンと  $\beta$ スピンの電子が入るので

$$\Psi(r_a, r_b) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{1s}(r_a)\alpha & \phi_{1s}(r_a)\beta \\ \phi_{1s}(r_b)\alpha & \phi_{1s}(r_b)\beta \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

となる。このような行列式波動関数は **Slater** 行列式と呼ぶ。

### 2.1.1.3 Hartree-Fock 方程式

**Slater** 行列式  $\Psi$  を最小化するような規格直交化軌道  $\phi_i$  を求める方法は **Hartree-Fock** 法である。系のエネルギーの期待値は

$$E = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.10)$$

であり、 $J_{ij}$  は **Coulomb** 積分と呼ばれ

$$J_{ij} = \iint \phi_i(r_1)\phi_i^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^*(r_2)\phi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.11)$$

として表し、 $K_{ij}$  は交換積分と呼ばれ

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(r_2) \phi_j^*(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.12)$$

と表す。この2つの積分は実数値を取り、 $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$  である。式 2.10 を規格直交化条件で最小化すると Hartree-Fock の微分方程式

$$\hat{F} \phi_i(r) = \sum_j^N \varepsilon_{ij} \phi_j(r) \quad (2.13)$$

が得られる。そして

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu + \hat{g} \quad (2.14)$$

であり、 $\hat{g}$  は Coulomb-exchange 演算子と呼ばれ

$$\hat{g} = \hat{j} - \hat{k} \quad (2.15)$$

と表す。全軌道エネルギーは式 2.14 に  $\phi_i^*(r)$  をかけて積分することによって求められ、Hartree-Fock エネルギーと比較すると

$$E_{HF} = \sum_i^N \varepsilon_i - V_{ee} \quad (2.16)$$

が分かる。 $V_{ee}$  は電子間反発の全エネルギーを表し、

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

である。原子核間の反発を含む分子の全エネルギーは

$$W_{HF} = \sum_i^N \varepsilon_i - V_{ee} + V_{nn} \quad (2.18)$$

と表す。この方程式の解は Self-consistent 的に計算することによって求められる。つまり、Hartree-Fock 法は SCF 法であることが分かる。

### 2.1.2 Møller-Plesset 摂動法

電子相関が考慮されていない Hartree-Fock 法に対し、より高精度な第一原理計算法の 1 つとして考案されたのは Møller-Plesset 摂動法 (MP 法) である。MP 法は電子相関の効果を摂動として扱う方法である。特徴としては既知の結果を用い、真の波動関数とそのエネルギーを求めていく摂動法である。まず摂動法では、ハミルトン演算子が無摂動ハミルトン演算子  $\hat{H}^{(0)}$  と摂動項  $\hat{V}^{(1)}$  に分けます。

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}^{(1)} \quad (2.19)$$

無摂動ハミルトン演算子に式 2.14 の Fock 演算子を用いる。そうすると

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{F}(i) \quad (2.20)$$

として表すことができる。エネルギーについて

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (2.21)$$

になり、電子相関エネルギーは 0 次にも 1 次にも表れないため、2 次の項から現れることになる。真の波動関数を  $\Psi_n$  として表し、そのエネルギーは  $E_n$  となる。それぞれ展開すると

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)} + \Psi_n^{(3)} + \dots \quad (2.22)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + E_n^{(3)} + \dots \quad (2.23)$$

これらを

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.24)$$

に代入すると 1 次の項は

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(0)} + \hat{V}^{(1)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(0)} \quad (2.25)$$

となり、2 次の項は

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_n^{(2)} + \hat{V}^{(1)}\Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\Psi_n^{(0)} \quad (2.26)$$

となる。更に、波動関数は完全規格直交系なので 1 次の波動関数は 0 次の波動関数の線形結合として展開することができる。つまり、

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_i C_{in}^{(1)} \Psi_i^{(0)} \quad (2.27)$$

と書くことができる。 $C_{in}^{(1)}$  は展開係数である。これを式 2.25 に代入し、 $\Psi_m^{(0)*}$  をかけると

$$C_{mn}^{(1)} = \frac{V_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.28)$$

を得ることができる。ただし、1 次摂動エネルギーは

$$E_n^{(1)} = V_{nn}^{(1)} \quad (2.29)$$

と表す。式 2.27 に代入すると

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_i \frac{V_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \Psi_i^{(0)} \quad (2.30)$$

となる。同様に 2 次のエネルギーは

$$E_n^{(2)} = \sum_i \frac{V_{ni}^{(1)} V_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2.31)$$

で与えられる。そして、n 次までのハミルトン演算子は

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{i \neq n} \frac{V_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \Psi_i^{(0)} + \dots \quad (2.32)$$

となり、真の波動関数を表す。そのエネルギーは

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn}^{(1)} + \sum_{i \neq n} \frac{V_{ni}^{(1)} V_{in}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} + \dots \quad (2.33)$$

となる。

2 次の Møller-Plesset 摂動法は MP2 法と呼び、更に高次の 3 次、4 次、... の Møller-Plesset 摂動法もあり、それぞれ MP3、MP4、... と呼ばれる。摂動法による電子相関エネルギーと波動関数の摂動次数の間に Wigner の定理が成り立つ。  $n$  次までの正確な波動関数が決まっている時、エネルギーは  $(2n+1)$  次まで正確に求めることができる。そして  $n$  次のエネルギーが求まった時に  $\frac{n-1}{2}$  次までの波動関数が決められる。

### 2.1.3 クラスター展開法

波動関数  $\Psi$  を作る演算子に指数関数を用いることがクラスター展開法の特徴である。その波動関数は

$$\Psi_C = e^{\hat{T}} \phi_0 \quad (2.34)$$

と与えられ、演算子を

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (2.35)$$

として展開することができ、それぞれ 1 電子励起、2 電子励起、3 電子励起、... の電子配置を生成させる演算子となる。更に  $e^{\hat{T}}$  を Taylor 展開すると

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \dots \quad (2.36)$$

となる。電子励起の数が有限であるため Taylor 展開の級数も有限となる。実際の計算では 4 励起以降になるとたとえ存在しても影響が小さいと判断され、計算コストを減らすため無視することが多い。クラスター展開法の名前とし、2 電子励起まで考慮したクラスター展開法を CCSD、3 電子励起まで考慮した方法は CCSDT と呼ばれる。3 電子励起の寄与を摂動法から見積クラスター展開法は最もよく用いられ CCSD(T) と呼ばれる。それは CCSDT より低い計算コストで行うことができるためであり、高精度な計算結果も得られる。

## 2.2 密度汎関数法

Schrödinger 方程式は  $H$  原子や  $H_2$  分子のような非常に単純な系以外ではそのまま解けることができない方程式であった。そのため近似を行った方程式を用い数値的に解く方法が多数考案されてきた。その中で近年最も有名かつ広く使われているのは密度汎関数法と呼ばれる方法である。複雑な  $N$  電子の波動関数  $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$  とそれに伴う Schrödinger 方程式をより簡単な電子密度  $\rho(r)$  とそれに関連する方程式に置き換えることにより、高い計算精度を保ちつつ底計算コストで分子計算を行うことが可能となった。この画期的なアイディアは 1920 年代の Thomas と Fermi の研究から始まり、1964 年までは単なるモデルにすぎなかった。彼らは統計的な手法で原子における電子分を近似することが可能と主張し、1927 年に Thomas は「電子の分布は 1 電子の運動を記述する 6 次元位相空間内で一様であり、その割合は位相空間の体積  $h_3$  あたり 2 である」と仮定した。更に「原子核によ

る電場と問題としている電子分布から決定される有効ポテンシャル場が存在する」ことも仮定した。この仮定から Thomas-Fermi の式を導くことが可能となる<sup>20)</sup>。

### 2.2.1 Thomas-Fermi モデル

Thomas-Fermi モデルでは空間を互い独立した多数のセルとして分割する。セルの大きさは  $\Delta V = l^3$  であり、各セルに異なる数  $\Delta N$  の電子が入っている。電子は 0K の Fermi 粒子として振る舞う。そうすると無限の高さを持つ 3 次元量子井戸に閉じ込められた粒子のエネルギー準位は

$$\begin{aligned}\epsilon(n_x, n_y, n_z) &= \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{h^2}{8ml^2}R^2\end{aligned}\tag{2.37}$$

となる。 $\epsilon$  より下のエネルギー準位の数  $\Phi(\epsilon)$  は空間半径  $R$  の  $1/8$  の体積に近似される。その数は

$$\begin{aligned}\Phi(\epsilon) &= \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) \\ &= \frac{\pi}{6}\left(\frac{8ml^2\epsilon}{h^2}\right)^{3/2}\end{aligned}\tag{2.38}$$

である。つまり、 $\epsilon$  と  $\epsilon + \delta\epsilon$  の間のエネルギー準位数は

$$g(\epsilon)\delta\epsilon = \Phi(\epsilon + \delta\epsilon) - \Phi(\epsilon)\tag{2.39}$$

であり、この関数  $g(\epsilon)$  はエネルギーの状態密度を表す。そしてエネルギー  $\epsilon$  状態が占有される確率  $f(\epsilon)$  を知ることによってセルの全エネルギーを計算することができる。 $f(\epsilon)$  は Fermi-Dirac 分布で与えられ

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\epsilon - \mu)}}\tag{2.40}$$

と表し、0K では階段関数

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < \epsilon_F \\ 0, & \epsilon > \epsilon_F \end{cases}\tag{2.41}$$

となる。ただし、 $\beta \rightarrow \infty$  とする。 $\epsilon_F$  は Fermi エネルギーを指し、 $\epsilon_F$  より高い準位は占有され、低いものは全て占有される。従って、セルに入っている電子の全エネルギーは

$$\begin{aligned}\Delta E &= 2 \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} l^3 \epsilon_F^{5/2}\end{aligned}\tag{2.42}$$

となる。1 つのエネルギー準位に異なるスピンを持つ電子が入るため 2 重占有されることになる。 $\Delta N = 2 \int f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$  により、セル中の電子密度と全運動エネルギーの関係を導くことが可能となる。つまり

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{3}{5} \Delta N \epsilon_F \\ &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3}\end{aligned}\tag{2.43}$$

となる。そして全てのセルを積分すると全運動エネルギーとなり、

$$T_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

と表すことになる。これは Thomas-Fermi の運動エネルギー汎関数である。原子中の電子にこの汎関数を適用する場合局所密度近似 (LDA) を行う必要がある。それについて 2.2.4(15 ページ) を参照する。Thomas-Fermi の運動エネルギー汎関数を用い、更に古典的静電エネルギーの電子-原子核の引力ポテンシャルと電子-電子間斥力ポテンシャルを加えれば電子密度のみで原子のエネルギーを表すことができる。少々荒い近似となるが、原子のエネルギーは

$$E_{TF}(\rho(\mathbf{r})) = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.45)$$

と書くことができる。

## 2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理

Hohenberg-Kohn の第 1 定理は電子数  $N$  と外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  の代わりに電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を基本的な変数とすることである<sup>21)</sup>。つまり電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  から外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  が決定され、さらに全電子数  $N$  が決まる。そうすると  $\rho(\mathbf{r})$  が分かれば基底状態の波動関数  $\Psi$  が決まり、全ての電子的性質が定まることになる。その理由として、 $N$  電子系の基底状態における電子密度を  $\rho(\mathbf{r})$  とすると、全電子数は

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

となる。同一の  $\rho$  に対して単なる定数の違い以上に異なる 2 つのポテンシャル  $v$  と  $v'$  があると、密度分布が 2 つのハミルトン演算子  $\hat{H}$  と  $\hat{H}'$  が存在することになる。更に規格化された波動関数  $\Psi$  と  $\Psi'$  も異なる。状態  $\Psi$  の時にエネルギーを多数回測定した平均値は

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.47)$$

で与えられ、

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{x} \quad (2.48)$$

である。すると毎回のエネルギー測定では  $\hat{H}$  の固有値が与えられるので

$$E(\Psi) \geq E_0 \quad (2.49)$$

となる。つまり適当に推定したエネルギーの値は必ず真のエネルギー  $E_0$  より大きいことになる。 $N$  電子波動関数にわたって汎関数  $E(\Psi)$  の最小値を求めれば、真の基底状態  $\Psi_0$  と  $E(\Psi_0) = E_0$  が得られる。これは最小エネルギーの原理である。そうすると

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.50)$$

となり、

$$\begin{aligned} E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.51)$$

となる。 $E_0$  と  $E'_0$  はそれぞれ  $\hat{H}$  と  $\hat{H}'$  の基底状態のエネルギーである。すると  $2.50 + 2.51$  から

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.52)$$

となり、矛盾してしまう。従って、 $\rho$  が同一であれば2つの異なった  $v$  が対応することはありえないことになる。これは  $\rho$  から  $N$  と  $v$  が決まる理由となる。

そこで基底状態の全エネルギー  $E_v$  を  $\rho$  で表すと

$$\begin{aligned} E_v(\rho) &= T(\rho) + V_{ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}(\rho) \end{aligned} \quad (2.53)$$

となり、

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T(\rho) + V_{ee}(\rho) \\ &= J(\rho) + \text{非古典的相互作用} \end{aligned} \quad (2.54)$$

である。 $J(\rho)$  は古典的な電子反発を表し、非古典的相互作用の項では主に交換-相関エネルギーを表す。

Hohenberg-Kohn の第2定理はエネルギーについての変分原理である。つまり、

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) &\geq 0 \\ \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= N \end{aligned} \quad (2.55)$$

であれば、

$$E_0 \leq E_v(\tilde{\rho}) \quad (2.56)$$

である。 $E_v(\tilde{\rho})$  はエネルギー汎関数である。これは波動関数についての変分原理 2.49 と類似している。

$F_{HF}(\rho)$  の厳密な形を知っていれば

$$\delta[E_v(\rho) - \mu(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)] = 0 \quad (2.57)$$

は基底状態の電子密度についての厳密な方程式になる。 $\mu$  は化学ポテンシャルである。2.54 の  $F_{HK}(\rho)$  は外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  と独立に定義され、 $F_{HK}(\rho)$  は  $\rho(\mathbf{r})$  の普遍的汎関数である。すると Euler-Lagrange の方程式

$$\mu = \frac{\delta E_v(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.58)$$

がどんな系に対しても適用できる。

### 2.2.3 Kohn-Sham 方程式

多電子系の基底状態のエネルギーはエネルギー汎関数 2.53 の最小値として得られる。密度汎関数法をより厳密な計算法にするため、運動エネルギーを高精度に定義する必要がある。それは Kohn-Sham(KS) 法である<sup>22)</sup>。そのアプローチとして、軌道の概念を取り入れ、その時に生じる補正を別の形として扱うことである。

まず、基底状態の運動エネルギーの厳密な式は

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2.59)$$

である。 $\psi_i$  は自然スピン軌道で、 $n_i$  は占有数である。Pauli の原理から  $0 \leq n_i \leq 1$  であり、Hohenberg-Kohn の定理から  $T$  は全電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.60)$$

の汎関数である。相互作用を含む系では 2.59 と 2.60 は無限の項を持つので、扱うことが困難である。そこで、Kohn と Sham は相互作用のない参照系を導入し、そのハミルトン演算子は

$$\hat{H}_s = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.61)$$

である。この系では電子-電子間反発が含まれず、基底状態における電子密度の厳密な形は  $\rho$  である。更にその波動関数の厳密な形は

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N) \quad (2.62)$$

である。 $\psi_i$  は 1 電子ハミルトン演算子  $\hat{h}_s$  の固有状態であり、

$$\hat{h}_s \psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.63)$$

と書くことができる。すると運動エネルギーは

$$\begin{aligned} T_s(\rho) &= \left\langle \Psi_s \left| \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (2.64)$$

となり、密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.65)$$

のように分解することができる。これは 2.59 と 2.60 の特殊な場合であり、 $N$  個の軌道について  $n_i = 1$  で他について  $n_i = 0$  となる。

この理論では運動エネルギーに対して再定義を行い、その相互作用のない系を厳密的に定義を行った。その他の系（相互作用する系）について別の要素として扱うことにした。すると

$$F(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.66)$$

と書くことができ、

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + V_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (2.67)$$

である。 $E_{xc}(\rho)$  は交換-相関エネルギーである。このエネルギーは  $T$  と  $T_s$  の差及び非古典部分の  $V_{ee}(\rho)$  であるため、非常に小さいと考えられる。

すると、Euler 方程式は

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.68)$$

となり、

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.69)$$

は KS 有効ポテンシャルとして定義される。

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.70)$$

は交換-相関ポテンシャルである。

Kohn-Sham 軌道を用い、エネルギー汎関数は

$$\begin{aligned} E(\rho) &= T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= \sum_i^N \sum_s \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{r} + J(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.71)$$

と書ける。電子密度も同様に  $N$  個の軌道を用いて表すことができ

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.72)$$

となる。

$N$  個の軌道についての汎関数

$$\Omega(\psi_i) = E(\rho) - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

と定義し、 $E(\rho)$  を最小化するために

$$\delta\Omega(\psi_i) = 0 \quad (2.74)$$

が必要となる。すると

$$\hat{h}_{eff}\psi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i = \sum_j^N \epsilon_{ij}\psi_j \quad (2.75)$$

が導かれる。従って、Kohn-Sham 軌道方程式は

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.76)$$

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.78)$$

である。従って、Kohn-Sham 法では制限条件

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.79)$$

の元で、外部ポテンシャル  $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$  の中で相互作用しない電子系に密度汎関数理論を適用すると、化学ポテンシャルは 2.68 と一致する。つまり与えられた  $v_{eff}(\mathbf{r})$  に対して、単に  $N$  個の 1 電子方程式

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}))\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.80)$$

を解き

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.81)$$

とすると、 $\rho(\mathbf{r})$  が得られる。 $v_{eff}(\mathbf{r})$  も  $\rho(\mathbf{r})$  に依存するため、Self-consistent 的に解く必要がある。そのため、最初に適当な  $\rho(\mathbf{r})$  を決め、そこから  $v_{eff}(\mathbf{r})$  を作り、方程式から新たな  $\rho(\mathbf{r})$  を求めることができる。

Hartree、Hartree-Fock、Kohn-Sham の 3 つの理論は全て 1 電子方程式で多電子系を表している。しかし、KS 理論が Hartree-Fock と異なるところは電子間の交換-相関効果を完全に取り込むところである。それは KS 理論は原理的に近似が行っていないからである。現在交換-相関エネルギーに関する近似の仕方は様々であり、本研究でも多数採用している。

有効ポテンシャル  $v_{eff}(\mathbf{r})$  に電子スピンの含まれないため、 $\epsilon$  が 2 重に縮退している。そしてそれぞれについて独立解が存在する。これらを  $\phi_i(\mathbf{r})\alpha(s)$  と  $\phi_i(\mathbf{r})\beta(s)$  として表す。電子数が偶数の場合、 $\alpha$  スピン密度と  $\beta$  スピン密度は等しい。つまり

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\rho^\alpha(\mathbf{r}) = 2\rho^\beta(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.82)$$

である。そして、電子数が奇数の場合

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.83)$$

となる。

## 2.2.4 局所密度近似

KS 方程式に運動エネルギー  $T_s(\rho)$  に関して厳密的に取り入れることができたが、その時に生じる交換相関エネルギー汎関数  $E_{xc}(\rho)$  を精密に決めるのに非常に困難である。Kohn と Sham が提案した比較的簡単な近似法は局所密度近似 (Local density approximation: LDA) と呼ばれる方法である。

厳密な運動エネルギー  $T_s(\rho)$  以外の部分では一様な電子ガスだと仮定し、交換-相関エネルギーは

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc} d\mathbf{r} \quad (2.84)$$

と書くことができる。 $\epsilon_{xc}(\rho)$  は一様な電子ガスの粒子あたりの交換-相関エネルギーを表す。すると、交換-相関ポテンシャルは

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.85)$$

となる。よって、KS 軌道方程式は

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}))\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.86)$$

と書くことができる。この方程式を **Self-consistent** 的に解くことによって真の  $\rho(\mathbf{r})$  を探す方法は **Kohn-Sham** の局所密度近似と呼ばれ、よく **LDA** 法と書かれる。

さらに、交換-相関エネルギー  $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$  は交換と相関の寄与部分に分けることができる。すなわち

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (2.87)$$

である。交換エネルギーの部分は **Dirac** の交換エネルギー汎関数<sup>23)</sup> であり、相関エネルギーについて **Vosko**、**Wilk** と **Nusair** の解析的な形<sup>24)</sup> は良く知られている。

#### 2.2.4.1 Dirac の交換エネルギー汎関数

$N$  電子系のエネルギー汎関数は

$$E(\rho) = T(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}(\rho) \quad (2.88)$$

である。ここで  $T(\rho)$  は運動エネルギーであり、 $V_{ee}(\rho)$  は電子間相互作用を表す項である。 $V_{ee}(\rho)$  の古典的な部分は **Coulomb** ポテンシャルのエネルギー、すなわち

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.89)$$

である。

スピンなしの 1 次の密度行列は

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = 2 \sum_i^{N/2} \phi_i(\mathbf{r}_1)\phi_i^*(\mathbf{r}'_1) \quad (2.90)$$

と表す。これは **Hartree-Fock** のモデルを用いてる。 $\phi_i$  は空間軌道であり、2 重占有される。するとエネルギーは

$$E_{HF}(\rho_1) = \int \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right)_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J(\rho) - \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.91)$$

となる。2.88 から

$$T(\rho) = \int \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right)_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 \quad (2.92)$$

であり、

$$V_{ee}(\rho) = J(\rho) - K(\rho) \quad (2.93)$$

である。この  $K(\rho)$  は **HF** の交換エネルギー汎関数であり

$$K(\rho) = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.94)$$

と書き表すことができる。

一様な電子ガスの中では電子軌道は

$$\psi(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{l^{3/2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.95)$$

として表し、

$$k_x = \frac{2\pi}{l} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{l} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{l} n_z \quad (2.96)$$

である。すると、エネルギーは

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} ((2n_x)^2 + (2n_y)^2 + (2n_z)^2) \quad (2.97)$$

である。2.95 の電子軌道より、密度行列 2.90 は

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \iint e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{12}} \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (2.98)$$

となる。  $\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$  であるため、

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{k_F^3}{3\pi^2} \\ k_F(\mathbf{r}) &= (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3} \end{aligned} \quad (2.99)$$

を得ることができる。実際の場合、系が一様でないため、2.98 で用いる  $k_F(\mathbf{r})$  の変数は  $\mathbf{r}_1$  と  $\mathbf{r}_2$  の平均値を用いている。すなわち

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \\ \mathbf{s} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (2.100)$$

である。  $\mathbf{s}$  を  $k_Z$  軸の方向に決めると、2.98 は

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta e^{ikr_{12} \cos \theta} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= 3\rho(\mathbf{r}) \frac{\sin t - t \cos t}{t^3} = \rho_1(\mathbf{r}, s) \end{aligned} \quad (2.101)$$

となる。ただし、  $t = k_F(\mathbf{r})s$  である。これは一様な電子ガスに対して、スピンなしの 1 次密度行列を厳密に表す式である。もし

$$\int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.102)$$

のような振る舞いであれば、交換エネルギーは

$$\begin{aligned} K_D(\rho) &= \frac{1}{4} \iint \frac{\rho_1^2(\mathbf{r}_1, s)}{s} d\mathbf{r} ds \\ &= 9\pi \int \rho^2(\mathbf{r}) \frac{1}{k_F^2} d\mathbf{r} \int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \\ &= C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.103)$$

となり。ただし、  $C_x = \frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3} = 0.7386$  である。これは Dirac の交換エネルギーと呼ばれる式である。同様に運動エネルギーは

$$\begin{aligned} T_{TF} &= C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ C_F &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.8712 \end{aligned} \quad (2.104)$$

となる。ただし、運動エネルギーは

$$\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 = \frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{r}}\nabla_s \quad (2.105)$$

$$\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 = \frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 - \nabla_{\mathbf{r}}\nabla_s \quad (2.106)$$

$$\begin{aligned} (\nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2} &= ((\frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{r}}\nabla_s)\rho_1(\mathbf{r}, s))_{s=0} \\ &= \frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho(\mathbf{r}) - \frac{3}{5}(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.107)$$

である。

#### 2.2.4.2 Vosko、Wilk と Nusair の相関エネルギー汎関数

一様な電子ガスが充満されている空間  $V = l^3$  では  $N$  個の電子が運動していると仮定する。更に一様なプラス電荷によって、系全体は中性として保たれている。一様でないと  $N$  と  $V$  が有限な値と取り、一様な場合は無限となる。

すると基底状態の全エネルギーは

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_b \quad (2.108)$$

となる。プラス電荷密度  $n(\mathbf{r})$  による外部ポテンシャルは

$$v(\mathbf{r}) = - \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.109)$$

である。 $E_b$  はプラス電荷の静電エネルギーであり、

$$E_b = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.110)$$

と表す。更に、系は中性であるため  $\rho(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$  であり、

$$\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J(\rho) + E_b = 0 \quad (2.111)$$

となる。つまり、全エネルギーは

$$\begin{aligned} E(\rho) &= T_s(\rho) + E_{xc}(\rho) \\ &= T_s(\rho) + E_x(\rho) + E_c(\rho) \\ &= \int \rho \epsilon_t(\rho) d\mathbf{r} + \int \rho \epsilon_x(\rho) d\mathbf{r} + \int \rho \epsilon_c(\rho) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.112)$$

となる。2.103 と 2.2.4.1 により、スピンの場合では運動エネルギーは

$$T_s^0(\rho) = C_F \int \rho^{5/3} d\mathbf{r} \quad (2.113)$$

$$\epsilon_t^0(\rho) = C_F \rho^{2/3} = \frac{1.1049}{r_s^2} \quad (2.114)$$

となり、交換エネルギーは

$$E_x^0(\rho) = C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.115)$$

$$\epsilon_x^0(\rho) = -C_x \rho^{1/3} = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (2.116)$$

となる。ただし、 $r_s$  は電子の有効体積に相当する球の半径で  $\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$  となる。

従って、スピンの0の場合では全エネルギーは

$$E^0(\rho) = \int \rho \epsilon^0(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.117)$$

$$\epsilon^0(\rho) = \frac{1.1049}{r_s^2} - \frac{0.4582}{r_s} + \epsilon_c^0(r_s) \quad (2.118)$$

となると、 $\epsilon_c^0$  は相関エネルギーを表す項となる。

### 2.2.5 スピン密度汎関数

実際の外部ポテンシャルはスカラー  $v(\mathbf{r})$  以外にも多くのポテンシャルが含まれると考えられる。ここで、原子核による静電ポテンシャル以外に磁場が印加されるような系を考える。そうすると電子密度を  $\alpha$  電子密度と  $\beta$  電子密度に分けて考える必要がある。 $\alpha$  と  $\beta$  電子の密度はそれぞれ  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  と  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  である。磁場  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  の存在は電子スピンにしか影響しないと仮定すれば、ハミルトン演算子は

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_n \nabla_n^2 + \sum_{n < m} \frac{1}{r_{nm}} + \sum_n v(\mathbf{r}_n) + 2\beta_e \sum_n \mathbf{B}(\mathbf{r}_n) \cdot \mathbf{s}_n \quad (2.119)$$

となる。Bohr 磁子は

$$\beta_e = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (2.120)$$

である。 $\mathbf{s}_n$  は  $n$  番目の電子スピン角運動量を表す。この時の外場ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \sum_n v(\mathbf{r}_n) + 2\beta_e \sum_n \mathbf{B}(\mathbf{r}_n) \cdot \mathbf{s}_n \\ &= \int v(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.121)$$

となり、 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  は電子密度に対する演算子であり、

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (2.122)$$

と表す。 $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})$  は電子の磁化密度に対する演算子

$$\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = -2\beta_e \sum_n \mathbf{s}_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (2.123)$$

である。すると、状態  $|\Psi\rangle$  における外場ポテンシャルの期待値は

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.124)$$

となる。電子密度は

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.125)$$

となり、磁化密度は

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (2.126)$$

で与えられる。更に、磁場  $b(\mathbf{r})$  は  $z$  方向のみの単純な場合だとスピン空間における密度行列  $\gamma_1(\mathbf{x}', \mathbf{x})$  を用いて拡張する。つまり、外場ポテンシャルの期待値は

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int b(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.127)$$

となる。そして、空間座標について積分を行うと磁化密度は

$$\begin{aligned} m(\mathbf{r}) &= -2\beta_e \left\langle \Psi \left| \sum_n^N s_z(n) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \right| \Psi \right\rangle \\ &= -2\beta_e \int s_z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \gamma_1(\mathbf{x}', \mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &= -2\beta_e \sum_{s=\alpha, \beta} s_z \gamma_1(\mathbf{r}s, \mathbf{r}s) \end{aligned} \quad (2.128)$$

となる。更に、Spin up 状態 ( $\alpha$  spin) では  $s_z = \frac{1}{2}$ 、Spin down 状態 ( $\beta$  spin) では  $s_z = -\frac{1}{2}$  とすると

$$m(\mathbf{r}) = -2\beta_e \left( \frac{1}{2} \gamma_1(\mathbf{r}\alpha, \mathbf{r}\alpha) - \frac{1}{2} \gamma_1(\mathbf{r}\beta, \mathbf{r}\beta) \right) \quad (2.129)$$

と書くことができる。そして電子密度に対しても Spin up 状態の電子密度は  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ 、Spin down 状態の電子密度は  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  と書くことができ、磁場のない場合の  $\rho(\mathbf{r})$  と同等であることが分かる。すると磁化密度は最終的に

$$m(\mathbf{r}) = \beta_e (\rho^\beta(\mathbf{r}) - \rho^\alpha(\mathbf{r})) \quad (2.130)$$

として表し、基本変数は  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  と  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  になる。

この時のエネルギー最小値を求めるのに、スピン別電子密度が用いられる、すなわち

$$\begin{aligned} E_0 &= \text{Min}_\Psi \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_n^N v(\mathbf{r}_n) + 2\beta_e \sum_n^N b(\mathbf{r}_n) \cdot s_z(n) \right| \Psi \right\rangle \\ &= \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} (\text{Min}_{\Psi \rightarrow \rho^\alpha, \rho^\beta} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int (v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - b(\mathbf{r}) m(\mathbf{r})) d\mathbf{r}) \\ &= \text{Min}_{\rho^\alpha, \rho^\beta} (F(\rho^\alpha, \rho^\beta) + \int d\mathbf{r} ((v(\mathbf{r}) + \beta_e b(\mathbf{r})) \rho^\alpha(\mathbf{r}) + (v(\mathbf{r}) - \beta_e b(\mathbf{r})) \rho^\beta(\mathbf{r}))) \end{aligned} \quad (2.131)$$

である。そして  $F(\rho^\alpha, \rho^\beta)$  に対する運動エネルギーの厳密な取扱いは Kohn-Sham 法によって導入される。つまり、

$$F(\rho^\alpha, \rho^\beta) = T_s(\rho^\alpha, \rho^\beta) + J(\rho^\alpha + \rho^\beta) + E_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta) \quad (2.132)$$

である。このようなスピンを含む運動エネルギー  $T_s(\rho^\alpha, \rho^\beta)$  は近似なしで取り扱われることが可能である。スピンを含まない Kohn-Sham 理論と比べて、磁場が存在するときの多電子系記述が可能となった。すなわち物質の磁氣的性質を理論的に解くことができるようになった。更に、スピン-軌道結合や相対論効果補正の取り入れも可能となった。しかし、このようなスピン系を考慮した理論の最大の利点は磁場がない時に生じる。それは交換相関汎関数  $E_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta)$  の項に現れる。前文で述べたように厳密な交換相関汎関数の形は未知であるため、様々な近似が用いられた。しかし、真の形との差が依然とある。  $E_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta)$  が用いられる場合の近似では  $E_{xc}(\rho)$  の場合、すなわちスピンを考慮しない系よりはるかに近似の正確性が高く、より厳密な理論となっている。

異なるスピンを持つ電子の運動エネルギーは更に

$$T_s(\rho^\alpha, \rho^\beta) = T_s(\rho^\alpha, 0) + T_s(0, \rho^\beta) \quad (2.133)$$

のような2つの項に分けることができる。スピン軌道を用いてそれぞれ表すと

$$T_s(\rho^\alpha, 0) = \sum_{i\alpha} n_{i\alpha} \int d\mathbf{r} \phi_{i\alpha}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.134)$$

$$T_s(0, \rho^\beta) = \sum_{i\beta} n_{i\beta} \int d\mathbf{r} \phi_{i\beta}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_{i\beta}(\mathbf{r}) \quad (2.135)$$

となる。スピン分極がない場合

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \rho^\beta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.136)$$

である。運動エネルギーはスピンに依存しないため、

$$T_s\left(\frac{1}{2}\rho, 0\right) = T_s\left(0, \frac{1}{2}\rho\right) \quad (2.137)$$

である。これは常磁性の場合であるが、スピン分極がしている系では

$$T_s(\rho) \neq T_s\left(\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right) \quad (2.138)$$

であり、スピン密度汎関数の使用は不可欠である。

運動エネルギーは近似なしで取り扱われるようになった。交換-相関エネルギーも同様に議論する必要がある。交換-相関エネルギーは交換エネルギーと相関エネルギーの2つに分解することがができる。すなわち

$$E_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = E_x(\rho^\alpha, \rho^\beta) + E_c(\rho^\alpha, \rho^\beta) \quad (2.139)$$

となる。さらに交換エネルギーは

$$E_x(\rho^\alpha, \rho^\beta) = -\frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} (|\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 + |\rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.140)$$

ここで運動エネルギーと同様にスピンで分解すると

$$E_x(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \frac{1}{2} E_x(\rho^\alpha, \rho^\alpha) + \frac{1}{2} E_x(\rho^\beta, \rho^\beta) = E_x\left(\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right) \quad (2.141)$$

スピン分極なしの局所密度近似 (LDA) を用いると

$$E_x^{LSD}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = 2^{\frac{1}{3}} C_x \int ((\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}}) d\mathbf{r} \quad (2.142)$$

と書くことができる。スピン分極パラメータ  $\zeta$  を

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (2.143)$$

として定義し、本来の  $\rho^\alpha$  と  $\rho^\beta$  は

$$\rho^\alpha = \frac{1}{2}(1 + \zeta)\rho \quad (2.144)$$

$$\rho^\beta = \frac{1}{2}(1 - \zeta)\rho \quad (2.145)$$

と書き直すことができる。すると Dirac の局所密度近似交換エネルギーは

$$E_x^{LSD}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = 2^{\frac{1}{3}} C_x \int (\rho^{\frac{4}{3}}((1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}}) d\mathbf{r} = \int \rho \epsilon_x(\rho, \zeta) d\mathbf{r} \quad (2.146)$$

となる。

相関エネルギーの場合は異種スピンをもつ電子間の相互作用の効果だけでなく、同種スピンをもつ電子間の相互作用も含むので、異なるスピン部分で分解することができない。よって様々な近似法で相関エネルギーの関数を求められている。このようなスピンを取り入れた交換-相関エネルギーの理論は局所スピン密度法 (Local Spin-Density Approximation: LSDA) とも呼ばれている

## 2.2.6 密度勾配近似

局所密度近似やスピン局所密度近似では密度勾配の大きな原子、分子系でも適用できる。そして、イオン化エネルギーや結合エネルギーの計算結果は実験値と比較すると、誤差が小さいことが良く知られている。しかし、単純に原子や分子の全エネルギーを計算すると、Hartree-Fock 法の計算結果との差が大きく、実験値からにもかなり離れている問題点がある。その理由として、局所スピン密度近似では交換エネルギー  $E_x$  を過少に評価し、相関エネルギーを過大に評価していることに帰結する。結合エネルギーの計算では2つの誤差がお互いに打ち消し合うことが起きたため、見た目上結果が良いことになっている。この誤差が生じる根本的な問題として、近似的な密度汎関数の自己相互作用の問題が残っていると考えられる。電子は他の電子と Coulomb ポテンシャルを通して相互作用するが、自分とは本来相互作用しないはずである。波動関数を用いた場合では電子-電子相互作用の項は自己相互作用を除外している。Hartree-Fock 近似では Coulomb エネルギーにおける自己相互作用の部分を変換エネルギーで打ち消し合っているため、自己相互作用を完全に取り除いている。波動関数を扱う計算法ではこのような工夫は簡単であるが、密度汎関数法では容易ではない。

通常密度勾配展開では交換エネルギーの誤差が多いため、一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) が必要となった。それは密度勾配展開で与えられる近似的な正孔に対して、正確な交換正孔について成り立つ条件を設けることによって新たに構築されたモデルである。この GGA モデルで計算した結果、交換エネルギーの誤差が 1% に抑えることができる。

まず不変ではないが、変化が非常に遅い系に対して、交換-相関エネルギーを勾配拡張近似 (Gradient Expansion Approximation: GEA)<sup>25)</sup> を行うと以下のように書くことができる。

$$E_{xc}^{GEA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int \rho \epsilon_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(\rho^\alpha, \rho^\beta) \frac{\nabla \rho_\sigma}{\rho_\sigma^{\frac{2}{3}}} \frac{\nabla \rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{\frac{2}{3}}} d\mathbf{r} + \dots \quad (2.147)$$

しかし、このような展開式を用いて計算したところ、一見より正確な結果が得られるはずだが、実際に単なる密度勾配近似より誤差の大きい解を得てしまう場合も少なくない。その理由として、式 2.147 で記述する交換-相関ホールは非常に多くの物理的成分を無くしている。それは密度勾配近似で記述する交換-相関ホールにはあった。そこでより正確に真のホールを記述するために、制限に反するようなマイナスになるホールをゼロにする方法を取った。このような作法は一般化密度勾配近似に現れる。つまり

$$E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla \rho^\alpha, \nabla \rho^\beta) d\mathbf{r} \quad (2.148)$$

と書き表す。この式から分かるように、交換-相関エネルギー  $E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta)$  は  $f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta)$  に依存し、しかもこの  $f$  関数は半経験的なパラメータが含まれているため、完全なる第一原理理論ではなくなっている。そして、交換-相関エネルギー  $E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta)$  は交換エネルギーと相関エネルギーの2つに分けることができる。

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.149)$$

のように表す。現在では交換エネルギー  $E_x^{GGA}$  に関する近似法と相関エネルギー  $E_c^{GGA}$  に関する近似法の研究が別々に行われている。それぞれの近似法は境界条件を満足しなければならない、そして多くの場合は実際の物理的意味がなく、単なる数学的手法が多く用いられている。

## 2.3 基底関数系

前文で説明した Kohn-Sham 方程式の演算子に方程式の解である分子軌道関数が含まれるので、方程式の解が分からないと方程式を作ることができない。すなわち、方程式を解くのに解が分かっている必要はないという一見矛盾した方程式になっている。このような分子軌道関数についての非線形方程式は方程式が成り立つまで分子軌道を変形しながら繰り返し計算する必要がある。解になる各分子軌道関数  $\phi$  は通常

$$\phi_i(r) = \sum_{j=1}^N C_{ji} \chi_j(r) \quad (2.150)$$

で  $N$  個の既知の基底関数  $\chi_j(r)$  の一次結合として展開する。Kohn-Sham 方程式の解を求めるには展開係数  $C_{ji}$  を求めればよいことになり、行列の固有値問題になる。分子軌道法では通常分子軌道関数を Gauss 型の基底関数で展開する。例えば  $P_x$  関数は

$$\chi_P(r) = \left(\frac{128a^5}{\pi^3}\right)^{1/4} (x-X) e^{-a[(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]} \quad (2.151)$$

と展開される。 $(x, y, z)$  は電子の座標、 $(X, Y, Z)$  は原子核の座標つまり関数中心となる。一般的な基底関数は

$$\chi(r) = \sqrt{N} (x-X)^l (y-Y)^m (z-Z)^n e^{-a[(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]} \quad (2.152)$$

$$N = \frac{2^{2(l+m+n)+3/2} a^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\pi^{3/2}} \quad (2.153)$$

で与えられる。 $l+m+n$  は原子軌道の方位量子数を与え、 $s, p, d, f, \dots$  順に  $0, 1, 2, 3, \dots$  となる。 $a$  は基底関数の動径方向への広がりを与える正の定数である。 $a$  が大きくなると電子分布は中心に集中し、小さくなると遠くまで広がる。

一方、水素原子の波動関数は Slater 型 (Slater-Type Orbital: STO) と呼ばれる

$$\phi(r) \approx (x-X)^l (y-Y)^m (z-Z)^n e^{-a\sqrt{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2}} \quad (2.154)$$

のような指数関数であるため、Gauss 型関数は原点で尖点にならず、原点から離れると急速に値が小さくなってしまう問題点がある。この問題を解決するために複数の Gauss 型関数 (Gaussian Type Function: GTF) の線形結合を基底関数にする短縮 Gauss 型関数 (Contracted GTF: CGTF) が用いられる。

## 2.4 様々な汎関数法

前文で説明したように、Schrödinger 方程式を扱う Hartree-Fock 法、Møller-Plesset 摂動法、クラスター展開法及び現在最も多く使われている密度汎関数法など、様々な手法がある。しかし、残念ながら全ての物質に対して万能な方法は未だに開発されていない。計算のターゲットによって適切な方法を採用するのが現状である。我々の計算ターゲットであるアルカリ金属スピクラスターについて、反応性が非常に強いので大気中では生成できず、特殊な状況においてしか生成できない。そのため、実験データは非常に少ないことが現状である。この少ない実験データと比較し、より誤差の少ない計算法を探索することは本研究の第一歩である。

密度汎関数法には数多くのコンビネーションがあり、異なるグループが開発された独立した交換汎関数と相関汎関数を組み合わせた方法、交換汎関数のみ含む方法、ピュアな汎関数法、ハイブリッド汎関数法などがある。私は近年最も多く使われ、かつ多くの物質に対して良い結果が得られている 10 種類の計算法と 4 種類の基底関数の組み合わせの中から最適な計算理論を見つけた。

Lowest spin state のクラスターに対する最適計算法について既に Florez のグループによって議論され<sup>10)</sup>、イオン化エネルギーについて BLYP 法<sup>26)</sup><sup>27)</sup> は最も実験値に近い解が得られることができる。一方、結合エネルギーに関する計算は B3LYP 法<sup>32)</sup><sup>27)</sup> が最も良い結果が現れると説明されていた。残念ながら、Highest spin state のクラスターに関する計算法の議論が未だに少なく、特に Rb や Cs のような有効ポテンシャルが含む基底関数を用いる重い元素に対して有効な計算法の探索がなかった。本研究は Rb と Cs のスピクラスターに関する研究であるため、まず有効な計算法の探索が必要となる。今回探索のターゲットとなる 10 種類の計算法はそれぞれ B1LYP 法、B3P86 法、B3PW91 法、B3LYP 法、MPW1LYP 法、MPW1PW91 法、PW91PW91 法、CCSD 法、PBEPBE 法と PBE1PBE 法である。4 種類の基底関数はそれぞれ Lanl2dz、Lanl2mb、CEP-121G と SDD である。

これらの計算法の由来は主に開発者のイニシャルや研究機関の略となる。ここでは各方法について簡単に紹介する<sup>29)</sup>。

**B1LYP** <sup>30)</sup><sup>31)</sup> 1996 年に Becke によって開発された 1 パラメータハイブリッド密度汎関数である。

具体的には交換-相関エネルギーの項は

$$E_{XC} = E_{XC}^{DFT} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{DFT}) \quad (2.155)$$

と書き、1 パラメータは  $\alpha_0$  のことを指し、その値は  $\alpha_0 = 0.16 \sim 0.28$  である。 $\alpha_0$  が幅を持つ理由として、相関汎関数を選択する際、G2 データベースにフィットしなければいけないので、そこで微調整するために若干の差が出てくる。更に、Predew のグループは Lowest order の Gørling-Levy 摂動理論における Møller-Plesset 摂動展開の収束を観察することによって  $\alpha_0 = 0.25$  の時に結合定数依存  $E_{xc,\lambda}^{DFT}$  が最も信頼性が高いと主張した。そして、 $\alpha_0 = 0.25$  の時に  $\lambda = 1$  だと  $E_{xc,\lambda}^{hyb}$  は数値、勾配そして二次導関数において  $E_{xc,\lambda}^{DFT}$  とマッチする。

**B3P86** <sup>32) 33)</sup> B3P86 汎関数は正確な HF の交換エネルギーを取り入れた典型的な例である。ハイブリッド汎関数はこのような HF の交換エネルギーを用いた補正を行われることによって、汎用性が増し、最もよく使われる計算手法の 1 つとなった。ピュアな密度汎関数は障壁高さを過小評価するが、HF 法では障壁の高さを過大評価してしまう。2 つを組み合わせたハイブリッド汎関数を用いることによって、適切な計算結果が得られる。B3PW91 にも使われていた 3 つのパラメーターフィッティングは B3P86 にも使用したもの

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_X^{B88} + \alpha_c \Delta E_C^{P86} \quad (2.156)$$

と書くことができる。それは G1 データベースへのフィッティングから得られた結果であり、その値は  $\alpha_0 = 0.20$ 、 $\alpha_x = 0.72$ 、 $\alpha_c = 0.81$  である。

**B3PW91** <sup>32) 34)</sup> B3PW91 汎関数は B3P86 とほぼ同じ手法でフィッティング補正を行った。異なるところは P86 GGA の代わりに PW91 GGA を使用した点である。式で表すと

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_X^{B88} + \alpha_c \Delta E_C^{PW91} \quad (2.157)$$

である。

**B3LYP** B3LYP 汎関数は B3P86 とほぼ同じ手法でフィッティング補正を行った。異なるところは P86 GGA の代わりに LYP GGA を使用した点である。式で表すと

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_X^{B88} + \alpha_c \Delta E_C^{LYP} \quad (2.158)$$

である。

**mPW1LYP** <sup>35) 27)</sup> mPW1 交換エネルギーは Adamo と Barone によって改良されたものである。本来の PW 交換エネルギーは理想気体原子の 2 量体に対応するように最適化されたものであったが、彼らはそれを孤立原子に対応したものと改良した。改良後のものは van der Waals minima に更に近くなった。この改良によって、長距離作用の記述がより一層厳密となった。GGA の部分は LYP GGA を使用した。

**mPW1PW91** <sup>35) 34)</sup> mPW1PW91 の交換汎関数は mPW1LYP と同様に Adamo と Barone によって改良されたものである。GGA の部分は PW91 GGA を使用した。

**PW91PW91** <sup>34)</sup> PW91PW91 の交換汎関数に Perdew によって開発された交換汎関数 PW91 を用いる。GGA の部分は PW91 GGA を使用した。PW91 が 2 回繰り返したが、実質の意味は異なっており、前者は交換汎関数のことを指し、後者は相関汎関数のことを指す。

**PBEPBE** <sup>31)</sup> PBE 汎関数は PW91 汎関数の進化系であり、半経験的な PW91 と異なって、PBE 法はより原理的に計算する手法となった。それは半経験的 GGA の不変ガス中の非局在電子を記述することができない欠点から発足した改善である。より多くの環境に適用できるようにフィッティングされた PW91 と異なって、PBE 汎関数はエネルギーがよく解明されている系にのみフィッティングを行った。PBE のパラメーターは基本的に不変である。

**PBE1PBE** <sup>37)</sup> PBE1PBE は経験的パラメーターが全く含まれていない計算手法である。この方法は磁性分子、振動分子、イオン化分子に対応している。

**CCSD** <sup>36)</sup> CCSD 法とは Coupled- Cluster Singles and Doubles method の略で、連結クラスターの一つである。CCSD 法は HF 法を基本として、電子相関を更に考慮する指数関数クラスター演算子を用い、多電子波動関数を構成する方法である。小さい系の計算では精度が非常に高いことでよく用いられている。

**CCSD (T)** <sup>36)</sup> CCSD 法は 2 電子励起まで考慮する方法に対して、CCSD (T) は 3 電子励起まで考慮する方法である。

### 3 形状と結合エネルギー

アルカリ金属クラスターは電子構造によって形状が大きく変化する。以前報告されたように、Li クラスターは大きくなればなるほど、球状のクラスターが生成されやすい傾向があるが、Na クラスターではより尖った構造となる<sup>14)</sup>。しかし、K、Rb、Cs のような重い元素のクラスターについて **Lowest spin state** の理論解析のみ報告されていて、より高いスピン状態に関するクラスターの理論解析が全くないことが現状である。ここではまずスピン状態  $S$  の定義を述べる。本研究で定義するスピン状態のうち、**Lowest spin state** とはスピン状態が最も低い時、つまり偶数個原子のクラスターでは  $S = 0$ 、奇数個原子のクラスターでは  $S = 1/2$  となる。更に **Highest spin state** とは全ての最外殻電子が同じスピン状態になったときの場合を指し、 $n$  量体では  $S = n/2$  となる。その間のスピン状態は中間的なスピン状態となり、今までそれについての研究はまったくなかった。本研究では **Lowest spin state** と **Highest spin state** を含む全てのスピン状態におけるクラスターの構造を解析し、その特徴やスピン依存性について系統的に調べる。具体的な結合エネルギーと結合長は **Appendix** を参照する。

#### 3.1 構造最適化

Gaussian における構造最適化計算では与えられた初期構造でのエネルギーと **Force** を計算し、**Force** が緩和されるように原子核の位置を変化させ、新たな構造を生成するという繰り返し計算である。**Force** の最大値と平均値は閾値以下になれば計算が終了し、安定構造と認められる。ここでの **Force** とはひずみのことである。Figure 3.1 は構造最適化プロセスの一例を示す。Li3 量体の角度を 20 度から 180 度まで変化させた時のエネルギーを示している。両端の原子が近い時に、原子核間反発や過度な電子軌道 **overlap** によって生じた **Coulomb** 反発が強いため、クラスターの全体的なエネルギーは高く、不安定になる。角度が大きくなればなるほど、その反発が弱められ、73 度付近でエネルギーが最小値を取る。しかし、それ以上離れると、電子軌道 **overlap** が少なくなり、結合成分が失われていくため全体的なエネルギーは逆に上がってしまう現象が見て分かる。

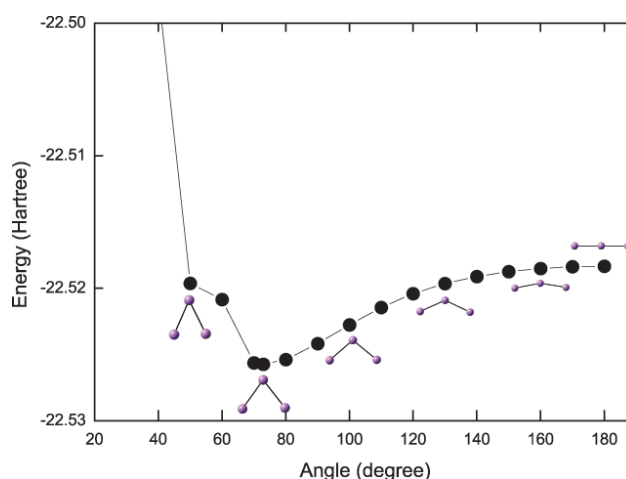


Figure 3.1 Total energy of the Li trimer with different angles. The angle of Li trimer is changed from 20 degrees to 180 degrees.

### 3.2 最適構造

この構造最適化によって発見したものがエネルギー最小値を有するため、最も安定な構造となる。本研究はまず2量体から8量体のアルカリ金属スピクラスターの全てのスピン状態における最適構造を探索した。

#### 3.2.1 2量体

2量体は最も単純な構造であり、多くの実験研究でも報告されている。Figure 3.2 ではLi 2量体のクラスター構造を示す。Liについて安定同位体は ${}^6\text{Li}$ と ${}^7\text{Li}$ の2種類が存在するため、本研究ではそれぞれのクラスターの最適構造も探索した。2量体の場合スピン状態は $S=0$ と $S=1$ の2種類になる。 $S=0$ の場合はLowest spin stateであり、 $S=1$ の場合はHighest spin stateである。 $\alpha$ 電子とはアップスピン電子のことで、 $\beta$ 電子とはダウンスピン電子である。それぞれの電子密度の空間分布は $\rho_\alpha$ と $\rho_\beta$ で示す。偶数個原子のクラスターのLowest spin stateにおける $\rho_\alpha$ と $\rho_\beta$ の分布は全く同じであるためここでは $\rho_\alpha$ だけを示す。更にHighest spin stateの場合 $\rho_\beta$ は内殻電子の空間分布プロットとなるため、ここでは省略し、 $\rho_\alpha$ の空間分布だけ示す。

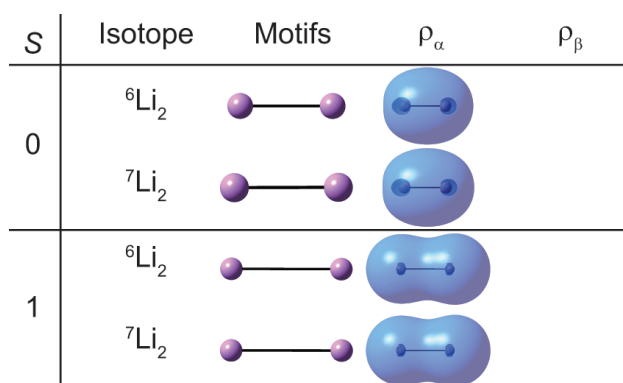


Figure 3.2 Motifs of Li dimers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state.  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.

Li<sub>2</sub> 量体では $S=0$ の場合の結合距離が短く、スピン状態は $S=1$ に上昇すると、反発が増し、結合距離が長くなる。更に電子密度空間分布から分かるように、 $S=1$ の場合は $S=0$ より広がりが大きく、より広い範囲での電子軌道 overlap が見られる。更に、同位体間の構造変化はほとんど見れず、結合距離の差もほとんどない。

Na<sub>2</sub> 量体の最適構造を Fig3.3 に示す。Naの安定同位体は1つしかないためここでは ${}^{23}\text{Na}$ だけ示す。Lowest spin state のNa<sub>2</sub> 量体はLiの場合とほとんど変わらないが、Highest spin state では大きく変わり、原子間の電子軌道 overlap ほとんど見られない。したがって、Na<sub>2</sub> 量体における Highest spin state での結合は不可能となる。

K<sub>2</sub> 量体の最適構造を Fig3.4 で示されている。Kの安定同位体は3つもある、それぞれ、 ${}^{39}\text{K}$ 、 ${}^{40}\text{K}$ と ${}^{41}\text{K}$ である。Kは4s軌道まで電子層が増え、複雑な電子構造であるため、内殻の電子層間の反発によって、電子構造は単純な球型から変化している。結合距離もNaと比べて更に長くなっているこ

とが分かる。しかし、面白いことで、Na2 量体の Highest spin state では結合不可能となったが、K の場合では原子間の電子軌道 overlap が再び生じたため結合は現れると推測できる。この結果から単純に元素が重くなると Highest spin state における結合ができなくなるという結果に至らず、もっと複雑な理由によって Highest spin state における結合が現れたり、現れなかったりしていることが分かった。

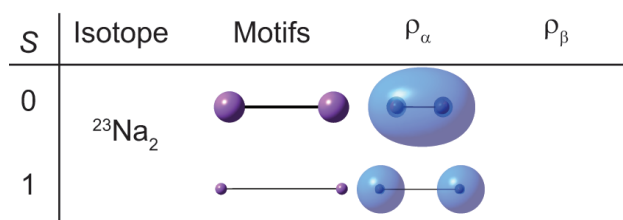


Figure 3.3 Motifs of Na dimers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.

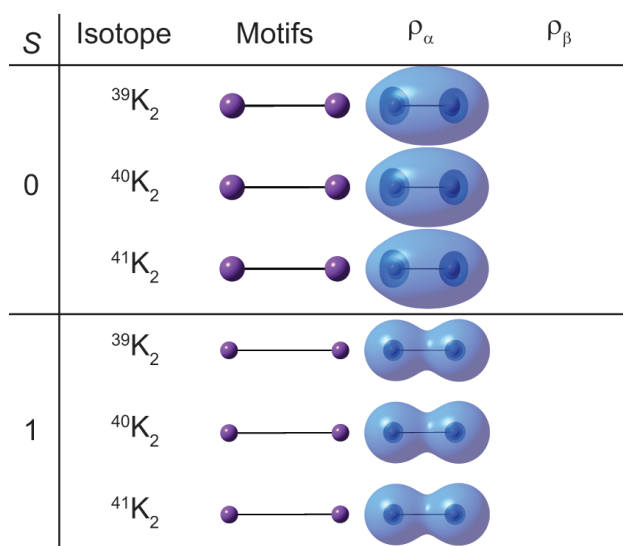


Figure 3.4 Motifs of K dimers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.

Figure3.5 は Rb2 量体の最適構造を示す。Rb と Cs の計算に用いた基底関数は Li、Na、K の場合と異なって、複雑な内殻電子層が近似的なポテンシャルで置き換えたため、内殻電子層の具体的な構造が電子密度空間分布で示されていない。結合距離は K2 量体と比べて更に長くなり、電子構造の場合は楕円形から長方形に変わりつつある。Highest spin state における電子密度分布から結合は不可能という結果となった。最外殻電子がお互いに引っ張り合う形となって、球型の真ん中に僅かな歪みが生じている。しかし、overlap まで至らず、結合は不可能である。

Cs2 量体の最適構造は Figure3.6 で示す。Lowest spin state に対して、Rb の場合とほとんど変わらず、電子軌道の overlap が見られる。Highest spin state の場合は Rb2 量体と比べて、僅かではあ

るが、最外殻電子の **overlap** が見られ、結合が可能という結果となった。

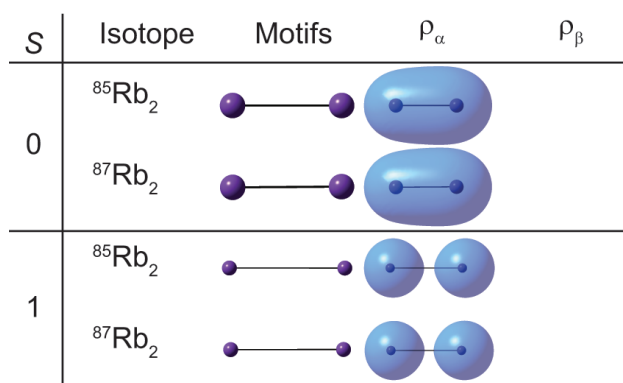


Figure 3.5 Motifs of Rb dimers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.

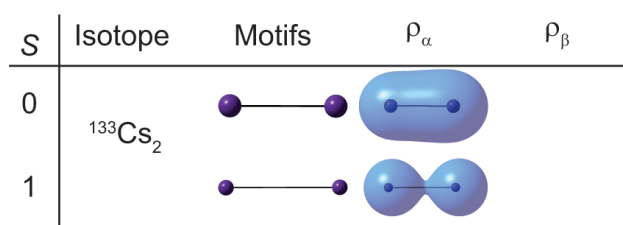


Figure 3.6 Motifs of Cs dimers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.

このように、2 量体の場合、Na と Rb における Highest spin state での電子軌道 **overlap** が見られず、結合不可能であることが分かった。更に、同位体間の変化はほとんど現れず、クラスター結合における影響は小さいと見られる。

### 3.2.2 3 量体

3 量体について、初期構造は三角形と直線の 2 つとなり、それぞれがスタート構造として構造最適化を行った結果、Lowest spin state ではほとんど直線構造や折れ線構造となった。一方、Highest spin state の場合は三角形構造が好ましい結果となった。Highest spin state の場合、Coulomb 相互作用より、交換相関相互作用のほうが結合に強く寄与すると思われるので、より多くの原子と接する三角形が適している。一方、Lowest spin state の場合、両端の原子間の Coulomb 反発を出来るだけ下げするため、直線構造となり、Coulomb 相互作用が支配的だと思われる。3 量体のスピン状態について、Lowest spin state とは  $S = 1/2$  であり、Highest spin state とは  $S = 3/2$  である。Lowest spin state でも  $\alpha$  電子と  $\beta$  電子の電子密度空間分布が異なるため、ここでは青と赤で区別してプロットした。

Figure3.7 には Li3 量体の最適構造が示されている。Lowest spin state の場合、Li3 量体は折れ線構造を有し、電子軌道の **overlap** は主に端にある原子と中心にある原子の間で現れ、つまり結合はそ

ここで起きている。 $\beta$  電子の場合、電子軌道は  $\alpha$  電子の 1 つ下であるため、より内殻に近い位置にある。Lowest spins state における最適構造の角度は 73 度である。Highest spin state の場合は電子密度は均等的に分布し、結合は 2 つではなく、全ての原子間で起きていると推測される。結合距離は Lowest spin state の折れ線構造より長くなっていることも分かる。

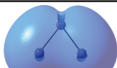
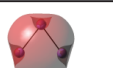
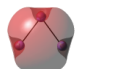
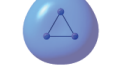
| S   | Isotope           | Motifs                                                                            | $\rho_\alpha$                                                                     | $\rho_\beta$                                                                        |
|-----|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1/2 | ${}^6\text{Li}_3$ |  |  |  |
|     | ${}^7\text{Li}_3$ |  |  |  |
| 3/2 | ${}^6\text{Li}_3$ |  |  |                                                                                     |
|     | ${}^7\text{Li}_3$ |  |  |                                                                                     |

Figure 3.7 Motifs of Li trimers in different spin states.  $S=1/2$  means the doublet spin state,  $S=3/2$  means the quartet spin state.  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

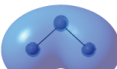
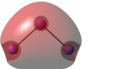
| S   | Isotope              | Motifs                                                                              | $\rho_\alpha$                                                                       | $\rho_\beta$                                                                          |
|-----|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1/2 | ${}^{23}\text{Na}_3$ |  |  |  |
| 3/2 |                      |  |  |                                                                                       |

Figure 3.8 Motifs of Na trimers in different spin states.  $S=1/2$  means the doublet spin state,  $S=3/2$  means the quartet spin state.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

元素が重くなると、原子核や電子間の反発によって、3 量体の角度が開いていく傾向がある。それは Figure3.8 で明らかになった。Lowest spin state の  $\text{Li}_3$  量体の 73 度に対して、Lowest spin state の  $\text{Na}_3$  量体の角度は 96 度まで増えていることが分かった。結合成分は両端の原子と中心にある原子の間で起きている。その証拠として、両端の  $3s$  電子分布は比較的広いのに対し、中心原子の  $3s$  電子分布は比較的狭くなっていることである。Highest spin state における電子分布から  $\text{Na}_2$  量体と同様な強い反発が見られ、電子軌道間の overlap がないことが分かる。したがって、 $\text{Na}_3$  量体も形成不可能である。

Figure3.9 は  $\text{K}_3$  量体の最適構造を示す。Na と比べて、元素が更に重くなるので、角度が 96 度から 180 度まで変化した。つまり折れ線構造ではなく、直線構造を示す。結合距離も長くなり、中心原子の電子密度分布が更に減り、電子密度の多くが結合部分にある。このような電子密度分布を用いて、クラスターが形成される前の原子スピンの推測される。例えば  $\text{K}_3$  量体の Lowest spin state の場合

は両端の原子は  $\alpha$  スピンを有し、中心にある原子は  $\beta$  スピンを有する。Highest spin state の場合、Li3 量体の電子軌道 overlap より少なくなっているが、ある程度起きているため、結合ができると考えられる。Na3 量体と異なって、結合できるという結果になった。これは 2 量体の時でも見られた現象である。

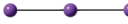
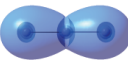
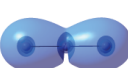
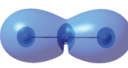
| S   | Isotope           | Motifs                                                                            | $\rho_\alpha$                                                                     | $\rho_\beta$                                                                        |
|-----|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 1/2 | $^{39}\text{K}_3$ |  |  |  |
|     | $^{40}\text{K}_3$ |  |  |  |
|     | $^{41}\text{K}_3$ |  |  |  |
| 3/2 | $^{39}\text{K}_3$ |  |  |                                                                                     |
|     | $^{40}\text{K}_3$ |  |  |                                                                                     |
|     | $^{41}\text{K}_3$ |  |  |                                                                                     |

Figure 3.9 Motifs of K trimers in different spin states.  $S=1/2$  means the doublet spin state,  $S=3/2$  means the quartet spin state.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

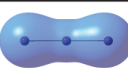
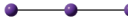
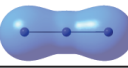
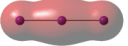
| S   | Isotope            | Motifs                                                                              | $\rho_\alpha$                                                                       | $\rho_\beta$                                                                         |
|-----|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1/2 | $^{85}\text{Rb}_3$ |  |  |  |
|     | $^{87}\text{Rb}_3$ |  |  |  |
| 3/2 | $^{85}\text{Rb}_3$ |  |  |                                                                                      |
|     | $^{87}\text{Rb}_3$ |  |  |                                                                                      |

Figure 3.10 Motifs of Rb trimers in different spin states.  $S=1/2$  means the doublet spin state,  $S=3/2$  means the quartet spin state.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Rb3 量体の場合は Figure3.10 で示されている。K3 量体と同様に Lowest spin state の場合は 180 度の直線構造となった。Highest spin state の場合、3 つの原子の間では僅かな電子軌道の overlap が生じたため、結合は可能という結果となった。ただ、非常に小さいため、電子密度空間分布の中心に穴が生じている。 $\beta$  スピンの電子密度分布について、K と比べて、両端の電子密度が増えているよう

に見えるが、それは基底関数のコアポテンシャルの現れて、厳密な電子密度ではない。正確には K3 量体のような両端に原子核に非常に近いものしか現れないはずである。

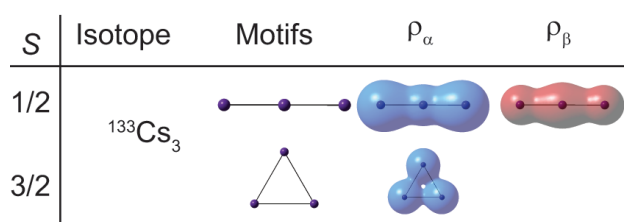


Figure 3.11 Motifs of Cs trimers in different spin states.  $S=1/2$  means the doublet spin state,  $S=3/2$  means the quartet spin state.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.11 では Cs3 量体の場合を示す。Rb3 量体とほとんど同じ傾向が見られる。

3 量体の場合では 2 量体と同様に Na3 量体の Highest spin state における結合が不可能という結果が得られた。しかし、原子数が増えることによって、Rb3 量体は僅かであるが、電子軌道の overlap が見られ、結合が可能に転じた。Highest spin state における結合が非常に難しいが、原子数が増えることによって、結合が可能に転じることが現れ、原子数と結合エネルギーに関係性を持つことが見られた。3 量体までは幾何学的に平面構造しか得られないため、全てのクラスター構造が平面構造であった。

### 3.2.3 4 量体

3 量体までは平面構造しか得られないため、全てのクラスターは平面構造を取ったが、4 量体から四面体などの立体構造が幾何学的に可能となったため、立体と平面の 2 種類のクラスターを計算した。その中で結合エネルギーが高い方がより支配的になるが、ここでは全ての安定構造について議論する。4 量体の場合、スピン状態が更に多くなるので、Lowest spin state は  $S = 0$  であり、Highest spin state は  $S = 2$  である。その中間的なスピン状態は  $S = 1$  である。

Li4 量体の場合、Fig3.12 が示すように、平面構造と立体構造の 2 種類に分かれる。しかし、 $S = 0$  の Lowest spin state では立体構造でのクラスター形成ができず、平面構造のみとなった。 $S = 1$  のスピン中間状態も同じである。Lowest spin state の場合は菱形のクラスターが形成される。より離れている方の原子核に  $2s$  電子密度の割合が多いため、結合が同時に 2 本起きていることとなる。 $S = 1$  のスピン中間状態におけるクラスター構造は菱形であるが、より正方形に変化したものであった。スピン状態が高くなることによって、電子軌道の縮退が起きていると思われ、それを構造の変形によって縮退を解き、よりエネルギーの低い状態と転ずる。この現象は一種の Jahn-Teller 効果<sup>38)</sup> と見なすことができる。Highest spin state の  $S = 2$  では、クラスターが大きくなり、より正方形に近づいた。ここで初めて立体構造の正四面体が見られた。Li4 量体の Highest spin state においては平面構造のみならず、立体構造を取ることも可能となった。立体構造の結合距離は平面構造より短くなっているため、より安定になることが予測される。

Na4 量体の場合は Li4 量体と同様に立体構造と平面構造の 2 種類のクラスターが形成される。Fig-

Figure 3.13 で示されているように、スピン中間状態においても同様な構造の歪みが見られた。Highest spin state では平面構造における電子軌道 overlap が見られず、結合不可能であったが、立体構造の正四面体では強い overlap が見られ、立体構造では結合可能という結果となった。これは Na について初めて形成される Highest spin state のクラスターである。

| S | Isotope           | Motifs                                                                            | $\rho_\alpha$                                                                     | $\rho_\beta$                                                                       |
|---|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | ${}^6\text{Li}_4$ |  |  |                                                                                    |
|   | ${}^7\text{Li}_4$ |  |  |                                                                                    |
| 1 | ${}^6\text{Li}_4$ |  |  |  |
|   | ${}^7\text{Li}_4$ |  |  |  |
| 2 | ${}^6\text{Li}_4$ |  |  |                                                                                    |
|   |                   |  |  |                                                                                    |
|   | ${}^7\text{Li}_4$ |  |  |                                                                                    |

Figure 3.12 Motifs of Li tetramers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state and  $S=2$  means the quintet spin state.  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

| S | Isotope              | Motifs                                                                              | $\rho_\alpha$                                                                       | $\rho_\beta$                                                                         |
|---|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | ${}^{23}\text{Na}_4$ |  |  |                                                                                      |
| 1 | ${}^{23}\text{Na}_4$ |  |  |  |
| 2 | ${}^{23}\text{Na}_4$ |  |  |                                                                                      |
|   |                      |  |  |                                                                                      |

Figure 3.13 Motifs of Na tetramers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state and  $S=2$  means the quintet spin state.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

K4 量体の場合は Fig3.14 で示す。Li や Na と同様に、立体構造と平面構造が初めて両方とも現れている。Lowest spin state の場合は平面構造のみ存在し、最も離れている 2 つの原子の  $4s$  電子ははっきりと見えるが、比較的近接している対角線上の原子は結合に寄与しているのは  $4s$  より  $3p$  軌道のほうがより顕著になる傾向が見られる。しかし、アルカリ金属では主に最外殻電子による結合であるた

め、単純な  $3p$  軌道ではなく、 $4s$ - $3p$  混成軌道である可能性が高い。これは  $4$  量体で見られる現象であるが、 $4$  量体より小さいクラスターではほとんど見られないため、クラスターサイズと電子軌道の混成にも関係性があると思われる。 $S = 1$  のスピン中間状態ではこのような  $3p$  軌道寄与が直接見られず、ほとんどが  $4s$  軌道による結合だと考えられる。 $\text{Na}_4$  量体と比較し、より正方形に変形していることが分かる。つまり、電子構造が複雑になればなるほど Jahn-Teller 効果が弱まっていることが分かる。**Highest spin state** では初めて立体構造が現れ、 $\text{K}_4$  量体においては平面構造と立体構造の両方が存在することが可能であった。しかし、平面構造に比べて、立体構造の方が結合距離が短く、より安定になる可能性が高く、結局立体構造が支配的になるとと思われる。

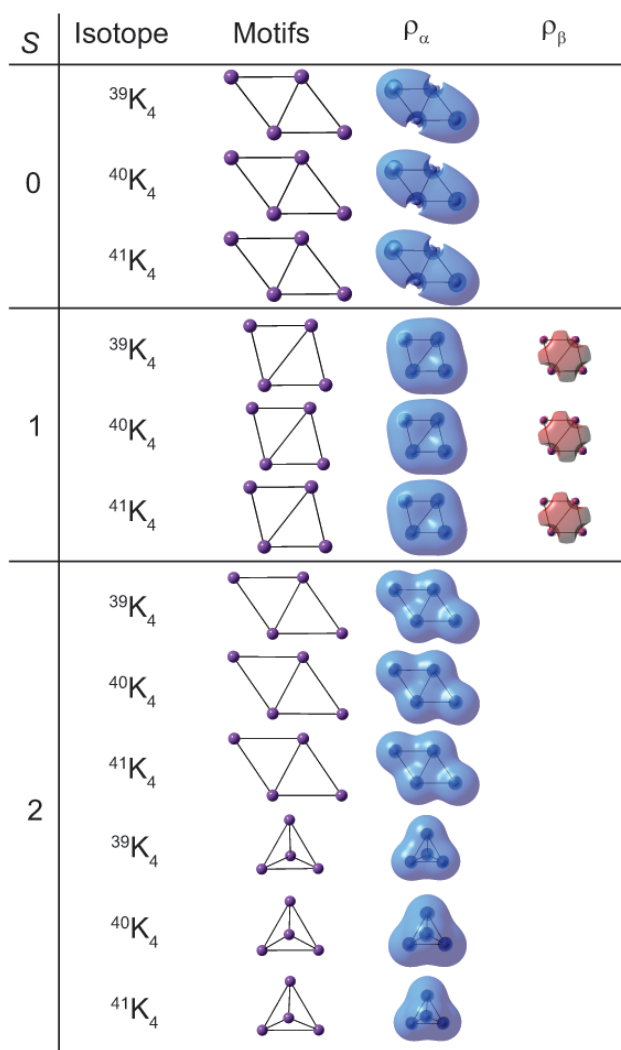


Figure 3.14 Motifs of K tetramers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state and  $S=2$  means the quintet spin state.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.15 では  $\text{Rb}_4$  量体の最適構造を示されている。Lowest spin state では  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}_4$  量体と同様な菱形構造になるが、元素が重くなることによって、 $S = 1$  のスピン中間状態ではついに正方形

となった。Highest spin state では立体構造が初めて現れたが、平面構造における電子軌道 overlap が見られなく、平面構造では結合不可能であることがわかった。立体構造について、電子軌道 overlap が強い、Rb3 量体よりかなり結合エネルギーの強いクラスターができると考えられる。

| S | Isotope            | Motifs                                                                            | $\rho_\alpha$                                                                     | $\rho_\beta$                                                                       |
|---|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | $^{85}\text{Rb}_4$ |  |  |                                                                                    |
|   | $^{87}\text{Rb}_4$ |  |  |                                                                                    |
| 1 | $^{85}\text{Rb}_4$ |  |  |  |
|   | $^{87}\text{Rb}_4$ |  |  |  |
| 2 | $^{85}\text{Rb}_4$ |  |  |                                                                                    |
|   | $^{87}\text{Rb}_4$ |  |  |                                                                                    |
|   | $^{85}\text{Rb}_4$ |  |  |                                                                                    |
|   | $^{87}\text{Rb}_4$ |  |  |                                                                                    |

Figure 3.15 Motifs of Rb tetramers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state and  $S=2$  means the quintet spin state.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

| S | Isotope             | Motifs                                                                              | $\rho_\alpha$                                                                       | $\rho_\beta$                                                                         |
|---|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | $^{133}\text{Cs}_4$ |  |  |                                                                                      |
| 1 | $^{133}\text{Cs}_4$ |  |  |  |
| 2 | $^{133}\text{Cs}_4$ |  |  |                                                                                      |
|   |                     |  |  |                                                                                      |

Figure 3.16 Motifs of Cs tetramers in different spin states.  $S=0$  means the singlet spin state,  $S=1$  means the triplet spin state and  $S=2$  means the quintet spin state.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Cs4 量体の最適構造が Figure3.16 で示される。Lowest spin state や  $S = 1$  のスピン中間状態において、Cs4 量体の場合は Rb4 量体とほとんど同じ傾向が見られる。しかし、Highest spin state では Cs4 量体の平面構造に電子軌道の overlap が見られ、平面構造でも結合可能である。更に、立体構造はそれより強い overlap が生じているため、より安定なクラスターができると考えられる。

4 量体では初めて立体構造の正四面体が現れ、Li、K、Cs において、Highest spin state では立体

と平面の2種類のクラスターの存在が可能であったが、NaとRbにおいて、立体構造のみ存在可能であった。更に、原子数の増加とともに、スピン状態が3つまで増え、Lowest spin stateとHighest spin state以外にも中間的なスピン状態 $S = 1$ の存在が可能となった。 $S = 1$ では構造の歪みが見られ、それは電子軌道の縮退を解けるためのJahn-Teller効果だと思われる。

### 3.2.4 5量体

5量体ではHighest spin stateのみならず、全てのスピン状態における立体構造を有するクラスターの形成が可能であった。スピン状態が多くなってきたため、ここでは同位体のないNaとCsについて立体構造と平面構造を同一の図に示す。その他のLi、K、Rbについて平面構造と立体構造を分けて議論する。5量体におけるLowest spin stateとは $S = 1/2$ のことで、Highest spin stateとは $S = 5/2$ 状態である。

| $S$ | Isotope           | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ | $S$ | Isotope           | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|-------------------|--------|---------------|--------------|-----|-------------------|--------|---------------|--------------|
| 1/2 | ${}^6\text{Li}_5$ |        |               |              | 1/2 | ${}^6\text{Li}_5$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_5$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_5$ |        |               |              |
| 3/2 | ${}^6\text{Li}_5$ |        |               |              | 3/2 | ${}^6\text{Li}_5$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_5$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_5$ |        |               |              |
| 5/2 | ${}^6\text{Li}_5$ |        |               |              | 5/2 | ${}^6\text{Li}_5$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_5$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_5$ |        |               |              |

Figure 3.17 Planar motifs of Li pentamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$  and  $S=5/2$  means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.17にはLi5量体の構造が示されている。5量体の平面構造はスピン依存性が小さく、ほとんど変わらないことが分かる。しかし、それは単に形状が大きく変わっていない意味をし、具体的な結合距離はスピン状態によって、変わっている。スピン状態が大きくなると、結合距離も長くなる。更に、スピン中間状態の $s = 3/2$ における形状の歪みが確認ができ、スピン中間状態におけるJahn-Teller効果が最も強いことが確認できた。Lowest spin stateに比べて、Highest spin stateの電子密度分布の広がりが確認でき、より広範囲での電子軌道overlapが求められていることがHighest spin stateのクラスターの特徴である。Li5量体は全てのスピン状態において、立体構造を取ることも可能である。平面構造の場合と同じように、立体構造の場合、形状における大きな変化が見られず、結合距離がスピンに依存して長くなることのみ確認できた。Lowest spin stateの電子密度分布と比べて、Highest spin stateにおける電子密度分布が広がっていることが分かる。

Na<sub>5</sub> 量体の平面構造と立体構造をまとめて Fig3.18 に示す。平面構造の場合は Li と似たような構造を取る。各スピン状態における構造は全部三角形を単位セルとして構成されたものである。スピン中間状態の  $S = 3/2$  では同様な構造の歪みが見られたが、Li クラスタと異なって、**Highest spin state** の  $S = 5/2$  にスピン状態が増加しても、**Lowest spin state** のような構造にならず、更に増大された 3 つの三角形によって構成された形状になった。理由として、**Highest spin state** では反発が強く、より長い結合長が要求されるので、このような構造となった。単純な構造歪みではないと考えられる。Na<sub>5</sub> 量体の立体構造は四面体を単位セルとして構成された構造であり、Li と同様な形を取る。

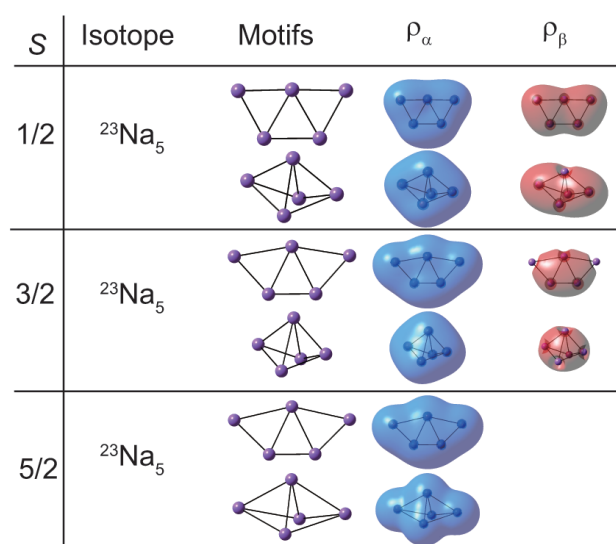


Figure 3.18 Motifs of Na pentamers in different spin states.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$  and  $S=5/2$  means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

K<sub>5</sub> 量体の最適構造を Fig3.19 に示す。平面構造は基本的に Li と Na の場合と変わらないが、電子構造が複雑になっているため、 $\beta$  電子密度のように、より鮮明なスピン依存性が現れている。**Lowest spin state** の場合、4 つの最外殻電子はペアとなり、2 つの電子軌道に入っている。最もエネルギーの高い電子軌道に 1 つの  $\alpha$  電子が入っているため、 $\alpha$  電子密度分布の形はほとんどその電子の分布となっている。 $\beta$  電子密度分布はそれより 1 つ下の電子軌道にを占有している電子の分布となっている。 $S = 1/2$  の場合、 $\beta$  電子はほとんど両端の原子に属していて、そのほかの原子は  $\alpha$  電子を有していることが分かる。 $S = 3/2$  の場合、 $\beta$  電子が 1 つしかないため、クラスターの中心に電子密度を分布しているが、単純な  $s$ -軌道ではないため、電子密度分布からどの原子にぞくしているかは分かりにくい。

K<sub>5</sub> 量体の立体構造について、基本的に Li や Na の場合と比較し、大きな違いは見られない。K<sub>5</sub> 量体も四面体を単位セルとして構成されている。**Lowest spin state** 状態の K<sub>5</sub> 量体と Na の **Lowest spin state** の 5 量体を比較すると、やや横に広がっていることがわかる。それは元素が重くなることによって、反発が大きくなり、クラスター構造に影響を与えている証拠である。初期原子のスピンに関して、**Lowest spin state** の場合、両端の原子は  $\beta$  スピンを有し、中心にある 3 つの原子は  $\alpha$  スピンを有する。 $S = 3/2$  の中間状態では平面構造の場合と同様に、 $\beta$  電子密度の分布はクラスター中心

に位置するため、どの原子が $\beta$  スピンを有することが分かりにくいになっている。これは原子軌道から分子軌道への変化であり。軌道の混成も見え始めている。

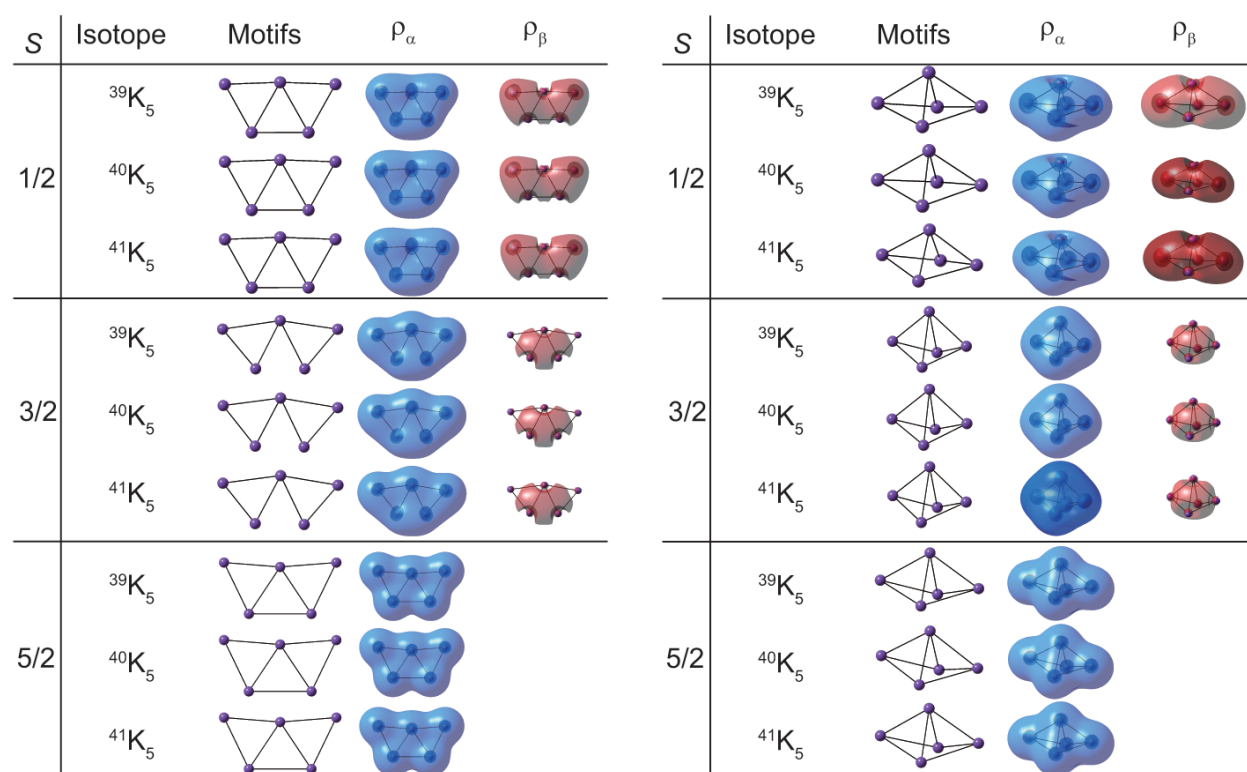


Figure 3.19 Motifs of K pentamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$  and  $S=5/2$  means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Rb5 量体の平面構造と立体構造が Fig3.20 で示されている。基底関数に近似的なコアポテンシャルが含まれているため、最外殻に  $\beta$  電子が含まれていない時でも内殻層が写りだされていることが分かる。平面構造では、K5 量体より結合距離が更に長くなり、Highest spin state の場合、下の 2 つの原子間の結合が切れていることが分かる。その時クラスターは三角形構造を単位セルとして結合していることが分かる。更に、Lowest spin state から  $S = 3/2$  へと転ずると、クラスター構造の歪みも見られた。 $S = 3/2$  状態における結合成分は主に中心にある三角形の 3 つの原子間で起きていて、両端の原子はその三角形と一定の距離を取ることによってクラスター全体が安定に達していることが分かる。

Rb5 の立体構造について、K と異なって、Highest spin state と Lowest spin state の構造が大きく変わり、2 つの四面体から形成される構造から、ピラミッド型に転じていることが分かる。それによって、電子軌道の overlap が少なくなり、結合が弱いことが推測できる。平面構造と同様に  $S = 3/2$  のスピン中間状態における構造の歪みも確認できる。それは Lowest spin state と Highest spin state の中間的構造であり、それによって電子軌道の縮退が解かれていることが分かる。

Cs5 量体は基本的に Rb5 量体と同じ形状を有する。Lowest spin state の場合、スピン中間状態の  $S = 3/2$  では構造の歪みが見られ、Jahn-Teller 効果の現れだと考えられる。しかし、Highest spin state では、そのような歪みが見られず、電子軌道の縮退はクラスターの安定に悪影響を与えない結果となった。Highest spin state の平面構造では電子軌道の overlap が少なく、結合エネルギーが弱いと推測される。立体構造の場合では Rb と同じ傾向が見られる。

| $S$ | Isotope            | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ | $S$ | Isotope            | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|--------------------|--------|---------------|--------------|-----|--------------------|--------|---------------|--------------|
| 1/2 | $^{85}\text{Rb}_5$ |        |               |              | 1/2 | $^{85}\text{Rb}_5$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_5$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_5$ |        |               |              |
| 3/2 | $^{85}\text{Rb}_5$ |        |               |              | 3/2 | $^{85}\text{Rb}_5$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_5$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_5$ |        |               |              |
| 5/2 | $^{85}\text{Rb}_5$ |        |               |              | 5/2 | $^{85}\text{Rb}_5$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_5$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_5$ |        |               |              |

Figure 3.20 Motifs of Rb pentamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$  and  $S=5/2$  means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

| $S$ | Isotope             | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|---------------------|--------|---------------|--------------|
| 1/2 | $^{133}\text{Cs}_4$ |        |               |              |
|     |                     |        |               |              |
| 3/2 | $^{133}\text{Cs}_4$ |        |               |              |
|     |                     |        |               |              |
| 5/2 | $^{133}\text{Cs}_4$ |        |               |              |
|     |                     |        |               |              |

Figure 3.21 Motifs of Cs pentamers in different spin states.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$  and  $S=5/2$  means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

5 量体では Highest spin state のみならず、Lowest spin state や  $S = 3/2$  のスピン中間状態における立体構造も表れ、全てのスピン状態では 2 種類の構造を有することが可能となった。しかし、5 量体では 4 量体や 3 量体のような明らかなスピン依存構造変化が見られず、Jahn-Teller 効果による構

造の歪みやスピン状態の上昇によるクラスターの変形のみ見られた。Li、Na、K、Rb、Cs の全ての元素におけるクラスターの形状に大きな変化も見られず、アルカリ金属原子クラスターの5量体は全て同じ形状を有する結果となった。更に、クラスターを形成する原子の数が多くなっているため、複数の原子軌道から複雑な分子軌道を形成し、電子密度分布からクラスターを構成する原子のスピンを読み取ることが困難になってきている。

### 3.2.5 6量体

6量体も全てのスピン状態における平面構造と立体構造が形成可能であり、ここでは2つの図に分けて説明する。6量体のスピン状態は4つまで増加し、Lowest spin state は  $S = 0$  であり、Highest spin state は  $S = 3$  である。その間のスピン中間状態は  $S = 1$  と  $S = 2$  である。

| $S$ | Isotope           | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ | $S$ | Isotope           | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|-------------------|--------|---------------|--------------|-----|-------------------|--------|---------------|--------------|
| 0   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              | 0   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |
| 1   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              | 1   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |
| 2   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              | 2   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |
| 3   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              | 3   | ${}^6\text{Li}_6$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |     | ${}^7\text{Li}_6$ |        |               |              |

Figure 3.22 Motifs of Li hexamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$  and  $S=3$  means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.22 は Li6 量体の最適構造を示す。平面構造について、Lowest spin state、Highest spin state、スピン中間状態における構造が全て異なっていることが分かる。Lowest spin state の場合は大きい三角形構造を形成し、5量体でも見られたように、全体的に小さい三角形構造を単位セルとして構成されている。スピン中間状態の  $S = 1$  と  $S = 2$  の間では大きな構造変化が見られない。2つとも菱形を2つ並べた構造を取る。Highest spin state では、以前も現れたように、隣接する原子がお互いにできるだけ同じ距離を取りたがる性質があるので、このようなペンタゴン構造となっている。立体構造について、Lowest spin state ではペンタゴンなピラミット構造を取る。スピン状態が増加すると、構造が大きく変化し、3つの四面体が貼りあわせたような構造と転ずる。 $S = 2$  のスピン中間で

は構造の歪みが見られ、構造は  $\beta$  スピン電子密度に依存していることが推測される。なぜなら、アルカリ金属原子クラスターにおける最も安定な結合は最外殻電子がペアになった状態の結合であり、ここでは主に  $\beta$  電子に依存するので、その電子密度と構造に相関関係があると思われる。Highest spin state の場合は歪んだ構造から元に戻るような傾向が見られ、それは同じスピン電子間の反発によってクラスターが広がっている現象である。

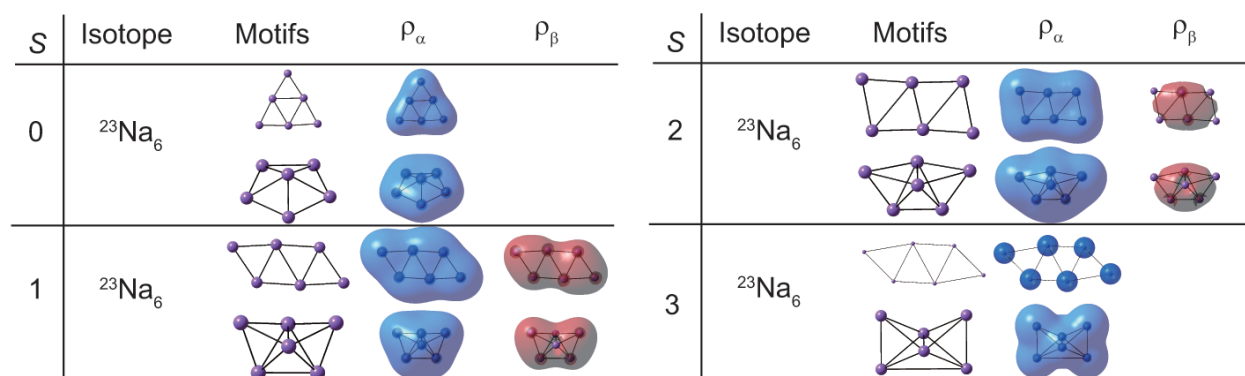


Figure 3.23 Motifs of Na hexamers in different spin states.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$  and  $S=3$  means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Na<sub>6</sub> 量体の最適構造は Fig3.23 に示す。平面構造について Lowest spin state やスピン中間状態が Li<sub>6</sub> 量体と大きな違いが見つからないが、Highest spin state では電子軌道の overlap が見られず、結合不可能という結果となった。立体構造についてスピン中間状態における構造の歪みあまり見られなかった。2 量体から 6 量体までの結果から Na クラスターの Highest spin state における結合は難しいという結果となったが、実際に前文で述べたように、実験的に見つかった報告があったので、B3LYP 方は Na の Highest spin state に関する記述が不適切であることが分かった。

K<sub>6</sub> 量体の最適構造は Fig3.24 に示す。平面構造について、Lowest spin state は Li、Na と同様な大きい三角形構造となった。スピン中間状態に転じると、構造が大きく変化し、平行四辺形となった。更にスピン状態が  $S=1$  から  $S=2$ 、 $S=2$  から  $S=3$  の Highest spin state に上昇することによって、徐々に長方形になりつつあることが本研究で分かった。立体構造について、Lowest spin state はペンタゴンのピラミット構造を有し、スピン状態は上昇すると Li や Na<sub>6</sub> 量体と同様な 3 つの四面体からなる構造となった。 $S=2$  では 8 面体が初めて現れた。 $\beta$  スピン電子ができるだけクラスターの中心に位置する傾向があるため、このような構造となった。Na や Li がこの 8 面体を取らない理由として電子構造が簡単であるため、8 面体構造ではクーロン反発が強いためクラスターが不安定になる。Highest spin state では  $S=1$  と同じ形状に戻るため、K では 8 面対が Highest spin state に適切しないことが分かった。

Figure3.25 に Rb<sub>6</sub> 量体の最適構造が示されている。平面構造について、スピン状態に依存し、三角形構造から平行四辺形構造への変化は以前の Li、Na、K<sub>6</sub> 量体と同じ傾向である。しかし、 $S=2$  のスピン中間構造において、平行四辺形から長方形へと構造が変化している。それは Jahn-Teller 効果による構造の強い歪みであり、重い元素の Rb だから現れる現象である。立体構造について、K と

同様に  $S = 2$  のスピン中間状態では 8 面体へ転ずる構造変化が起こり、更に Highest spin state でも元の構造に戻ることなく、8 面体を維持しているため、この 8 面体は重い元素に対して Highest spin state における適切な構造であることが分かった。 $S = 2$  状態における 8 面体は Highest spin state と較べて構造の歪みが確認できるので、Lowest spin state からの歪みだけでなく、逆に Highest spin state からの歪みもあることが分かった。

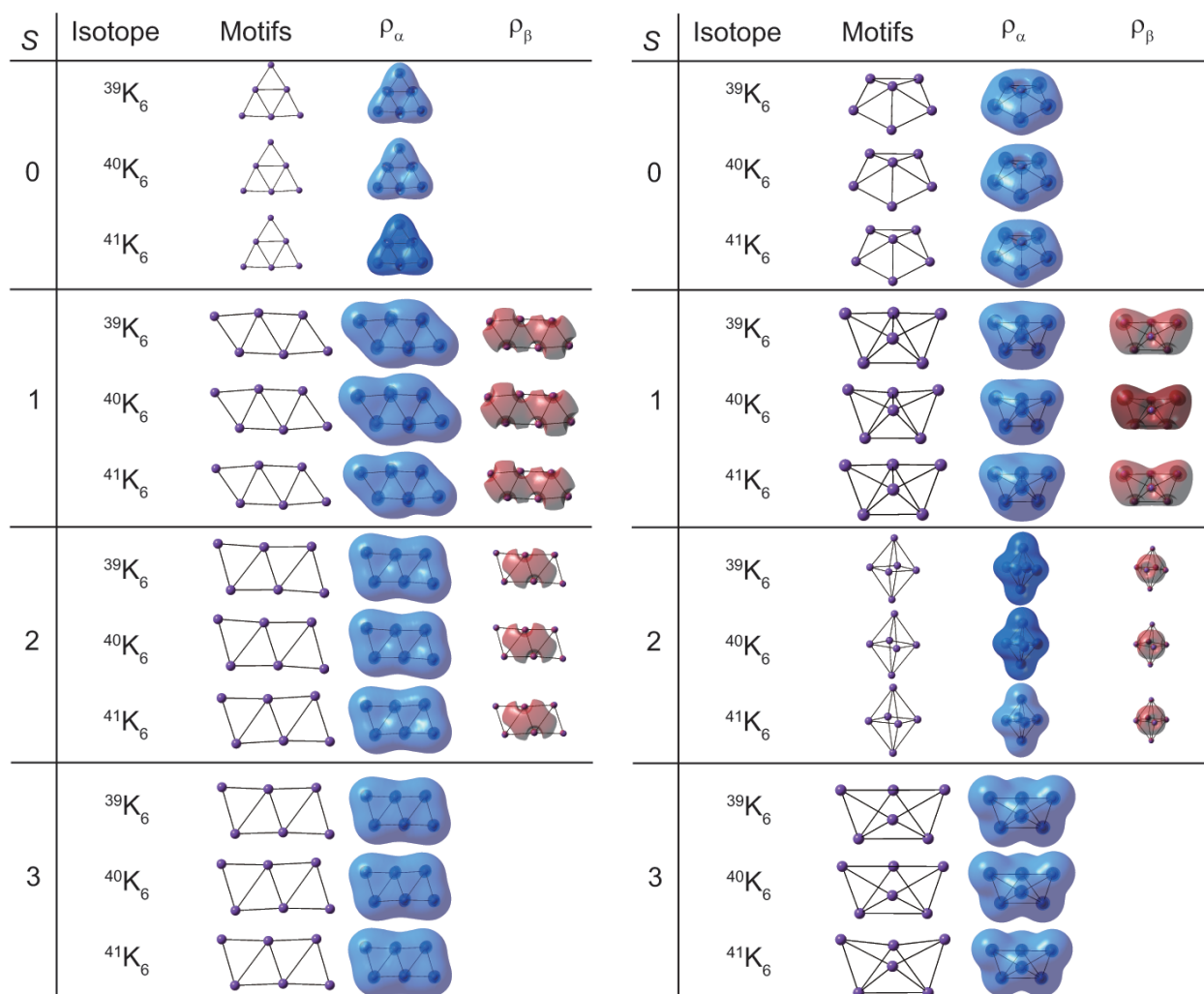


Figure 3.24 Motifs of K hexamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$  and  $S=3$  means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Cs<sub>6</sub> 量体の最適構造を Fig3.26 に示されている。Rb と同様に  $S = 2$  スピン中間状態における構造の歪みが見られた。Highest spin state では電子軌道の overlap が少ないため、結合が弱いと予測される。立体構造についても  $S = 2$  のスピン中間状態における構造の歪みが見られ、Highest spin state では 8 面体になることが分かった。

| $S$ | Isotope            | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ | $S$ | Isotope            | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|--------------------|--------|---------------|--------------|-----|--------------------|--------|---------------|--------------|
| 0   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              | 0   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
| 1   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              | 1   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
| 2   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              | 2   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
| 3   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              | 3   | $^{85}\text{Rb}_6$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_6$ |        |               |              |

Figure 3.25 Motifs of Rb hexamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$  and  $S=3$  means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

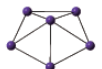
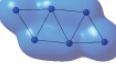
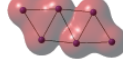
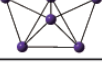
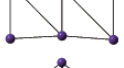
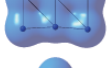
| S | Isotope             | Motifs                                                                            | $\rho_\alpha$                                                                     | $\rho_\beta$                                                                        |
|---|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | $^{133}\text{Cs}_6$ |  |  |                                                                                     |
|   |                     |  |  |                                                                                     |
| 1 | $^{133}\text{Cs}_6$ |  |  |   |
|   |                     |  |  |  |
| 2 | $^{133}\text{Cs}_6$ |  |  |  |
|   |                     |  |  |  |
| 3 | $^{133}\text{Cs}_6$ |  |  |                                                                                     |
|   |                     |  |  |                                                                                     |

Figure 3.26 Motifs of Cs hexamers in different spin states.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$  and  $S=3$  means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

6量体では5量体と異なって、全体的なスピン依存構造変化がより顕著に現れている。更に、 $S=1$ のスピン中間状態における Jahn-Teller 効果が強く、それと比べて、 $S=2$ の場合の構造歪みが弱いことが本研究で分かった。重い元素の Rb や Cs に対して、Li、Na、K より構造の歪みが小さく、 $S=2$ の平面構造では平行四辺形から長方形にまで変形していることが分かった。立体構造についても、元素依存で Rb と Cs の重い元素に対して Highest spin state では8面体を示すことが分かった。K では  $S=2$  状態における8面体の形成が可能であるが、Highest spin state までスピン状態が増加すると  $S=1$  状態の構造に戻るということが分かった。

### 3.2.6 7量体

7量体ではスピン状態は4つに分類されます。それぞれ、 $S=1/2$  の Lowest spin state、 $S=3/2$  と  $S=5/2$  のスピン中間状態及び  $S=7/2$  の Highest spin state である。

Figure3.27 に Li7 量体の最適構造を示す。5量体の場合と同様に、スピン依存構造変化の現れがほとんどないことが分かる。形状の変化がなく、単なる結合距離の変化であった。スピン中間状態における構造の歪みが確認でき、今度は Highest spin state に近い  $S=5/2$  ではなく、Lowest spin state に近い  $S=3/2$  の場合の歪みが大きことが分かった。スピנקラスタにおける Jahn-Teller 効果はスピン状態だけでなく、クラスターサイズ、つまり原子数にも依存することが分かった。立体構造についても同様な現象が起きている。Lowest spin state ではペンタゴンのピラミット構造が2つ重ねあわせた形状を取るのに対して、Highest spin state、 $S=5/2$  のスピン中間状態もそれと似たよう

な形状を取る。一方、 $S = 3/2$  スピン中間状態では全く異なる 8 面体に 1 つの 4 面体を張り合わせたような構造を取った。このような構造変化は初めて現れて、もっと大きいクラスターを調べるとより分かりやすくなると思われる。

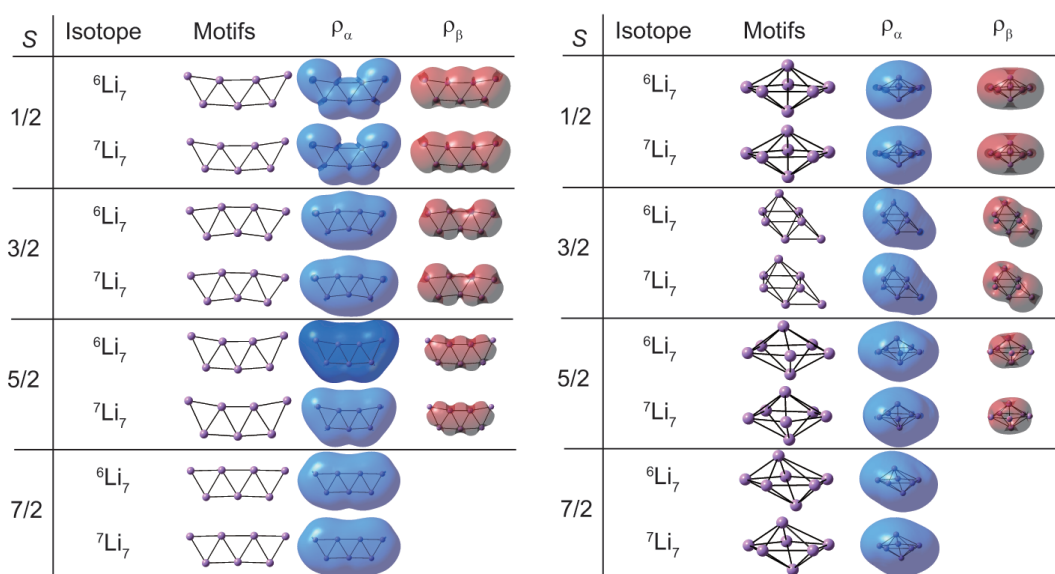


Figure 3.27 Planar motifs of Li heptamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$ ,  $S=5/2$  and  $S=7/2$  means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

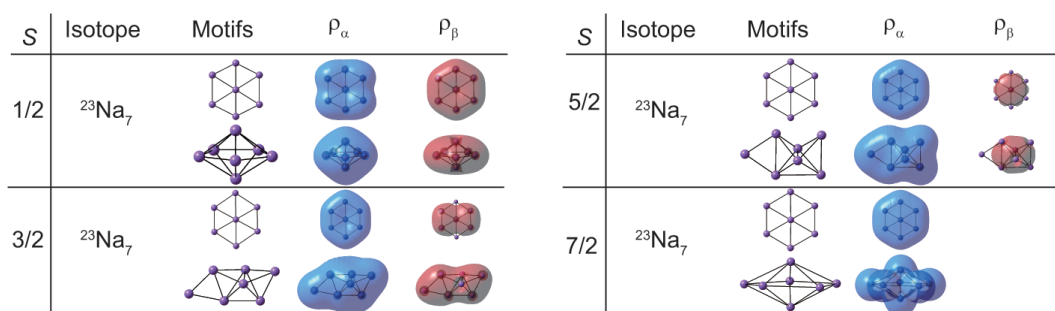


Figure 3.28 Planar motifs of Na heptamers in different spin states.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$ ,  $S=5/2$  and  $S=7/2$  means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

$\text{Na}_7$  量体は Fig3.28 に示されている。 $\text{Li}_7$  量体から大きく構造が異なって、 $\text{Na}_7$  量体の全ての平面構造はヘキサゴン構造を取る。 $S = 3/2$  状態では  $\beta$  電子密度の不均一分布によって、クラスターは縦方向に伸びることが見られる。 $S = 5/2$  では  $\beta$  電子密度が再び中心に均一分布しているため、構造が元のような対称構造に戻るようになる。立体構造について Lowest spin state と Highest spin state は同様な形状を示し、ペンタゴンのピラミット構造が 2 つ重ねあわせた形状を取る。一方、 $S = 3/2$  と

$S = 5/2$  のスピン中間状態ではその構造から大きく変化したことが分かる。特に  $S = 5/2$  の **Highest spin state** に近いスピン状態では最も歪んだ構造を取ることが分かる。

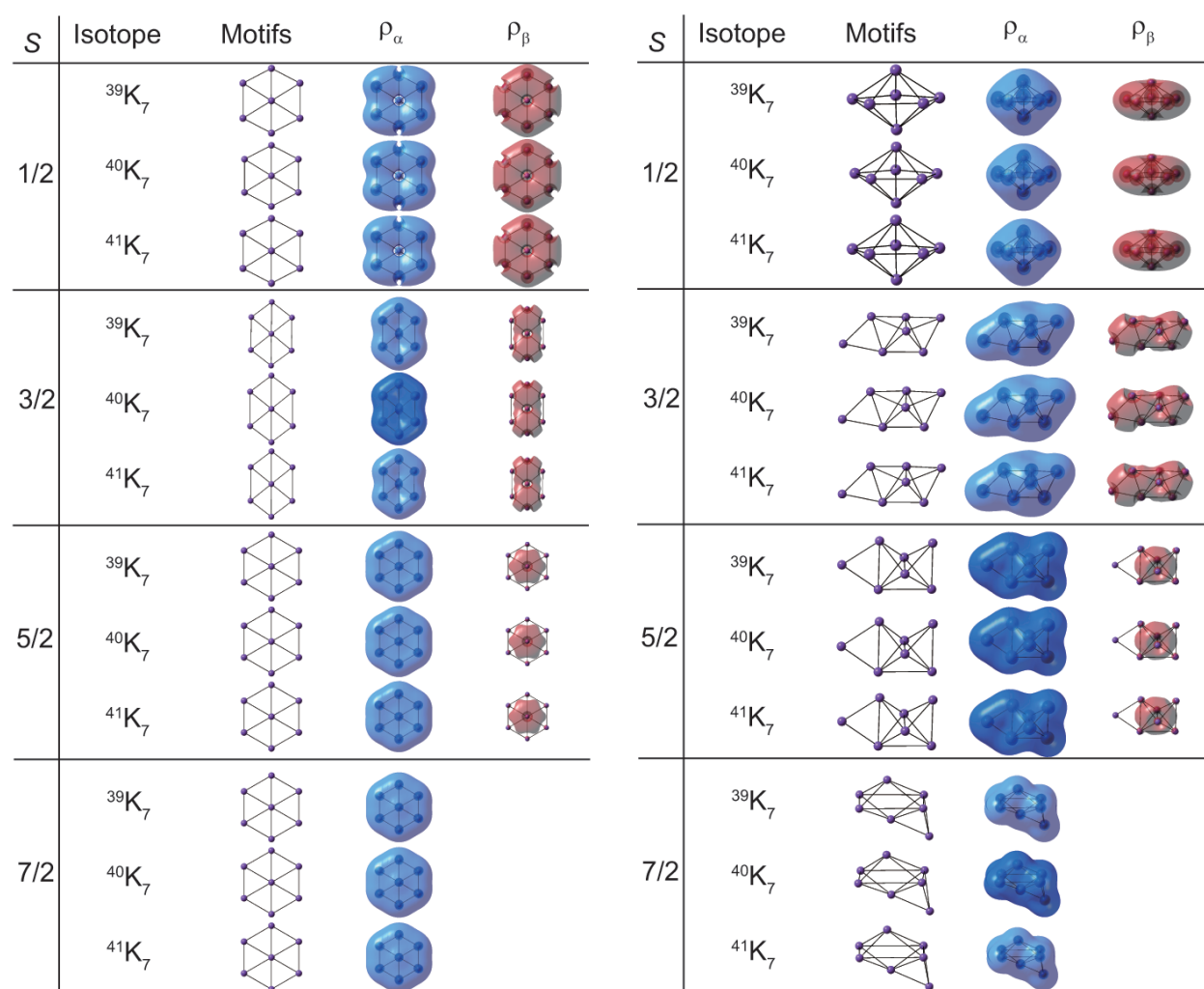


Figure 3.29 Planar motifs of K heptamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$ ,  $S=5/2$  and  $S=7/2$  means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

K7 量体は Fig3.29 に示されている。平面構造においては Na7 量体と同様なヘキサゴン構造を取ることが分かる。 $S = 3/2$  のスピン中間状態では  $\beta$  スピンが中心縦に分布されているため、構造の歪みが確認できる。Na7 量体の  $S = 3/2$  状態の構造と比較すると、構造の歪みは元素が重くなることによって、更に強く現れていることが分かる。ここで注意しなければいけないのは、ペンタゴン構造は中心対称なので、Na7 量体の  $S = 3/2$  状態における  $\beta$  電子密度は横に分布しているように見えるが、実質 K7 量体の縦に分布していることと等しいである。立体構造について、スピン中間状態の  $S = 3/2$  と  $S = 5/2$  では構造が **Lowest spin state** と大きく異なり、更に  $S = 3/2$  では構造の歪みが強く現れている。**Highest spin state** における立体構造も **Lowest spin state** と異なることが分かる。

ここではやはり 8 面体の成分が顕著に現れ、立体構造における 8 面体成分は元素重くなればなるほど顕著に現れることが分かる。

| S   | Isotope            | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ | S   | Isotope            | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|--------------------|--------|---------------|--------------|-----|--------------------|--------|---------------|--------------|
| 1/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              | 1/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
| 3/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              | 3/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
| 5/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              | 5/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
| 7/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              | 7/2 | $^{85}\text{Rb}_7$ |        |               |              |
|     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |     | $^{87}\text{Rb}_7$ |        |               |              |

Figure 3.30 Planar motifs of Rb heptamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$ ,  $S=5/2$  and  $S=7/2$  means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.31 では Rb7 量体の最適構造を示す。Na、K の平面構造と同様に、Rb7 量体の平面構造もヘキサゴン構造である。Rb、Cs クラスターについて、基底関数の変化によって  $S = 3/2$  における構造の歪みが見られず、Na と同様に形状を維持されていることが分かる。つまり、近似的なコアポテンシャルは内殻電子層の記述が十分ではないことが分かる。しかし、それは構造の歪みに対する議論で、全体的な形状は一致しているため、Å オーダーでの議論が無ければ問題ないと思われる。Highest spin state の平面構造は電子軌道の overlap が少ないため、結合が弱いと推測される。立体構造について、K7 量体と同様な構造変化が見られ、Lanl2dz は全電子計算とほぼ同じ結果が得られていることが分かる。 $S = 3/2$  スピン中間状態における構造の歪みが見られ、奇数個原子クラスターでは Lowest spin state に近いスピン中間状態における構造の歪みが最も顕著であることが K と Na7 量体の分析から分かる。

Cs7 量体の最適構造は Fig3.31 に示す。平面構造は K、Rb と変わらず、ヘキサゴン構造となる。Rb7 量体で K7 量体のような  $\beta$  電子による構造変化は見られなかったが、Cs7 量体の  $S = 3/2$  で K と同様な構造変化が見られた。つまり、コアポテンシャルはこのような電子密度による構造変化の記述は全電子計算の場合より弱いことが分かる。Rb7 量体の  $\beta$  電子分布と比較し、Cs $\beta$  電子の分布が

繋がっていない部分が多く、クラスターは全体的に広がっていることが分かる。立体構造は K や Rb と同じ変化が見られた。

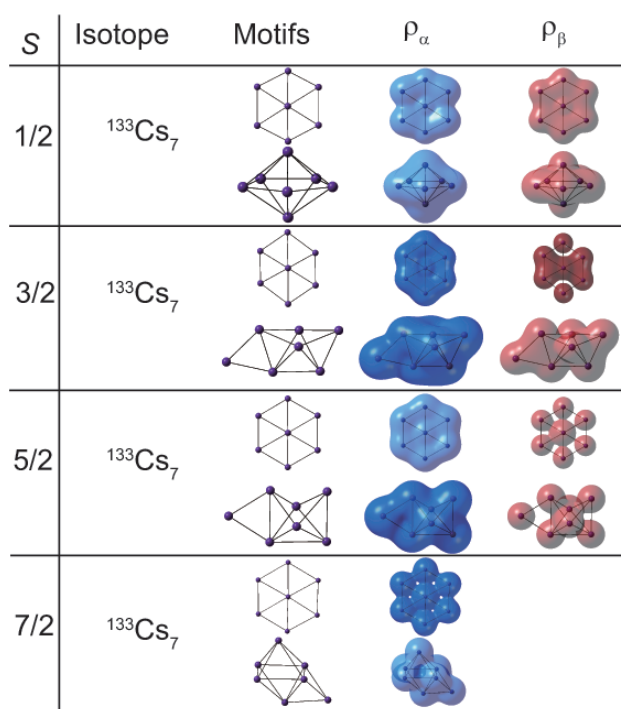


Figure 3.31 Planar motifs of Cs heptamers in different spin states.  $S=1/2$ ,  $S=3/2$ ,  $S=5/2$  and  $S=7/2$  means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

7 量体では平面構造について 5 量体と同様にスピン依存構造変化が顕著に現れない現象が見られた。一方、立体構造ではスピン依存構造変化が顕著に現れ、特にスピン中間状態における構造の歪みや **Highest spin state** における 8 面体成分の現れが特徴であった。2 量体から 7 量体まででは原子数が奇数個のクラスターにおけるスピン依存平面構造変化が少ないということが分かった。しかし、立体構造においては原子数によらず、全てのクラスターサイズで見られる共通な性質だと分かった。更に、スピン中間状態を観察することによって、**Jahn-Teller** 効果が最も顕著に現れるスピン状態は **Lowest spin state** である。そして、スピン状態の増加によって **Jahn-Teller** 効果は弱まっていくことが確認できた。

### 3.2.7 8 量体

8 量体ではスピン状態が 5 つに分けることができ、それぞれ **Lowest spin state** の  $S = 0$ 、スピン中間状態の  $S = 1$ 、 $S = 2$ 、 $S = 3$  と **Highest spin state** の  $S = 4$  である。

Li8 量体の最適構造を Fig3.32 に示す。Li8 量体の平面構造は全てヘキサゴン構造に 1 つの三角形構造を加えた形状となっている。2 量体から 8 量体まで全体的に見ると、クラスターの平面構造は三角形構造を単位セルとして構築され、スピン状態が上昇すると構造の歪みが生じる。8 量体では構造の歪みが少なく、**Highest spin state** に転じると、構造が強く歪んでしまうように見えるが、それは

隣接原子と同じ距離を取るための変形だと思われる。 $S = 3$  の場合を見ると、最外殻に  $\beta$  電子が 1 つしかない状態で  $\beta$  電子密度分布が菱形、つまり 2 つの三角形構造となり、単位セルの表れだと思われる。立体構造について **Lowest spin state** 以外は基本的に同じ構造を取る。8 量体では構造が非常に複雑になり、 $\beta$  電子密度の分布はクラスター全体に広がるためどの原子に属しているかについて断定できなくなっている。先ほどの法則では **Highest spin state** に近づけば近づくほど Jahn-Teller 効果が弱まることになるが、ここではほとんど確認できないため、更に重い元素についての検討が必要である。

| $S$ | Isotope           | Motifs | $\rho_\alpha$ | $\rho_\beta$ |
|-----|-------------------|--------|---------------|--------------|
| 0   | ${}^6\text{Li}_8$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_8$ |        |               |              |
| 1   | ${}^6\text{Li}_8$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_8$ |        |               |              |
| 2   | ${}^6\text{Li}_8$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_8$ |        |               |              |
| 3   | ${}^6\text{Li}_8$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_8$ |        |               |              |
| 4   | ${}^6\text{Li}_8$ |        |               |              |
|     | ${}^7\text{Li}_8$ |        |               |              |

Figure 3.32 Motifs of Li octamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$ ,  $S=3$  and  $S=4$  means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively.  ${}^6\text{Li}$  and  ${}^7\text{Li}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Na8 量体の最適構造は Fig3.33 で示されている。Na クラスターについて **Lowest spin state** は Li8 量体と同じ平面構造を有することが分かる。一方、立体構造について元素が重くなることによって、Li8 量体の **Lowest spin state** の構造とことなっており、スピン状態の高い  $S = 1$  と構造と同じ形状を示す。それは以前でも見られる現象で、元素が重くなると構造の変化が生じることである。それは電子層の複雑化によるものと思われる。スピン状態が  $S = 1$  に上昇すると平面構造が大きく変化し、ヘキサゴン構造に形成されず、台形構造に三角形を 1 つ加えたような構造となった。初期構造として平行四辺形も試したが、計算が収束されず、形成不可能という結果になった。理由として大きいクラス

ターの $\beta$ 電子ができるだけ中心に存在できるように分布されているため、離れすぎると **overlap** されず、不安定にある。とは言え、 $S = 1$  の構造はヘキサゴンにならない理由は恐らくスピンの不均一性に帰結すると思われる。 $S = 2$  と  $S = 3$  も同様な現象が見られる。菱形を2つ横に並べた平行四辺形構造は6量体で限界になり、それ以上クラスターが大きくなると横ではなく、縦の方に成長されることが分かる。**Highest spin state** の  $S = 4$  では長方形構造となった。それはやはり隣接原子と一定の距離を取る習慣によるものと思われる。立体構造について、 $S = 0$  から  $S = 4$  までの5つの構造を比べて見ると、構造の対称性は徐々に取り戻していく傾向が見られ、**Jahn-Teller** 効果が弱まることが確認できる。**Lowest spin state** から **Highest spin state** までは全て似たような形状を有するが、その歪み具合や変形によって、異なって見えることもある。

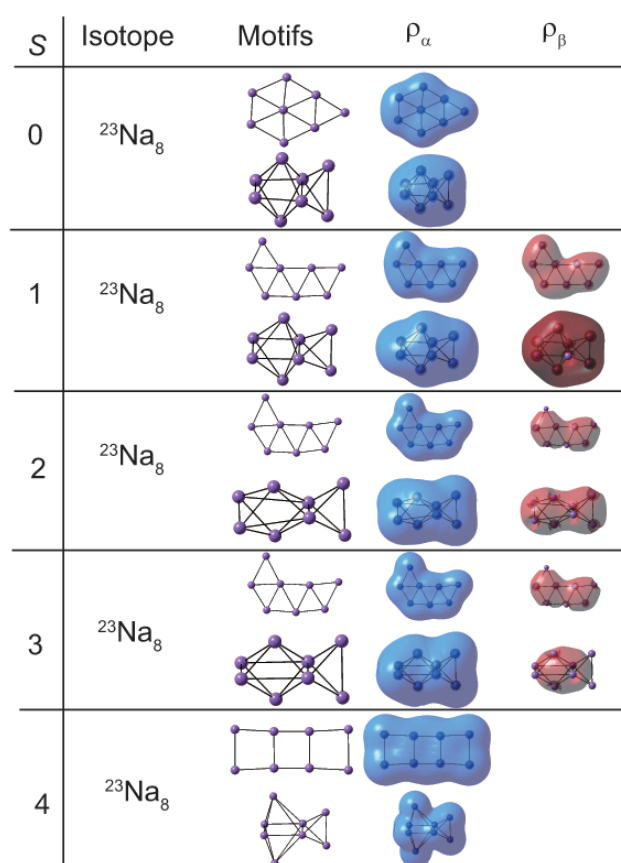


Figure 3.33 Motifs of Na octamers in different spin states.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$ ,  $S=3$  and  $S=4$  means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.34 は K8 量体の最適構造を示す。平面構造について、**Lowest spin state** ではヘキサゴンに  
ならず、2つの台形が貼りあわせたような構造である。元素が重くなるとこのような構造の変化が起  
き、原因は原子核間反発と電子層の複雑化である。 $S = 1$  では  $\text{Na}_8$  量体の  $S = 1$  と同じ構造を示す。  
結合の要として縦の1つの菱形と横2つの菱形となっていることが $\beta$ 電子密度を調べることで分かる。  
スピン状態が更に上昇すると $\beta$ 電子の数が減り、横2つの菱形にしか存在できないため、構造が平行  
四辺形となる。その次のスピン状態の $S = 3$ では1つの $\beta$ 電子しか存在できないため、電子密度分布

は常にクラスターの中心に位置する。それによるクラスターの変形も見られる。Highest spin state では結合が  $\beta$  電子に依らないため、平行四辺形構造となる。Na8 量体と比べて、K8 量体の  $S = 0$  から  $S = 4$  までの 5 つの構造変化から、対称性は徐々に取り戻していく傾向が見られ、Jahn-Teller 効果が弱まることが確認できる。これは Jahn-Teller 効果とスピン状態の関係を示す。

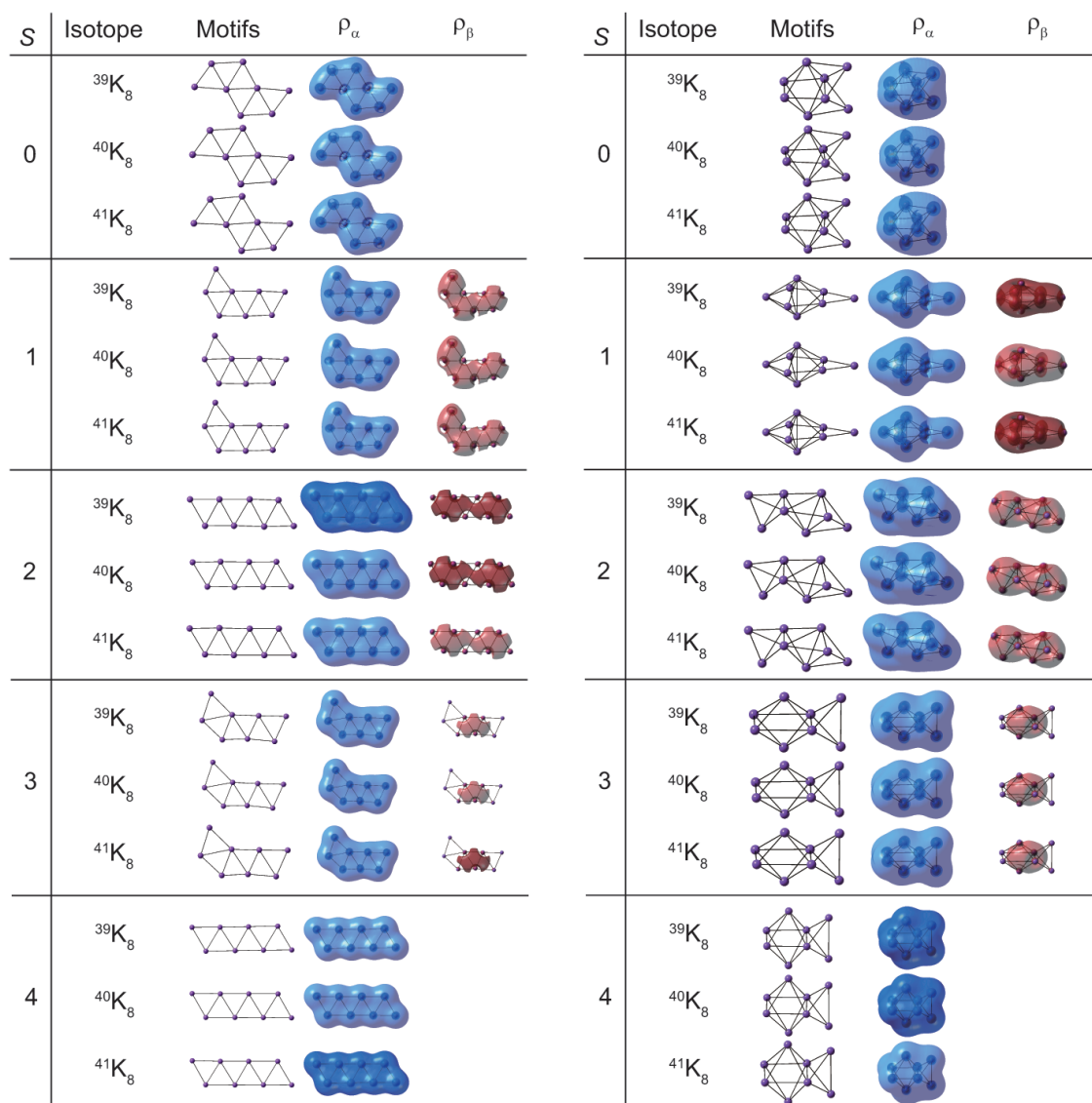


Figure 3.34 Motifs of K octamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$ ,  $S=3$  and  $S=4$  means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively.  $^{39}\text{K}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{41}\text{K}$  are 3 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

K8 量体の立体構造について、Lowest spin state、 $S = 3$  と Highest spin state の 3 つのスピン状態における形状が同じであることが分かる。クラスターサイズ依存構造の歪み法則に従い Highest spin state に最も近い  $S = 3$  における歪みが最も強いことが分かる。一方、 $S = 1$  と  $S = 2$  では異なる構造が生じていることが観測された。 $S = 1$  では 1 つの  $\beta$  電子が反転しているため、それを排除するよ

うに 1 つ原子をより遠くに配置されている構造が見て取れる。 $S = 2$  では複数の四面体から構成された複合構造になる。

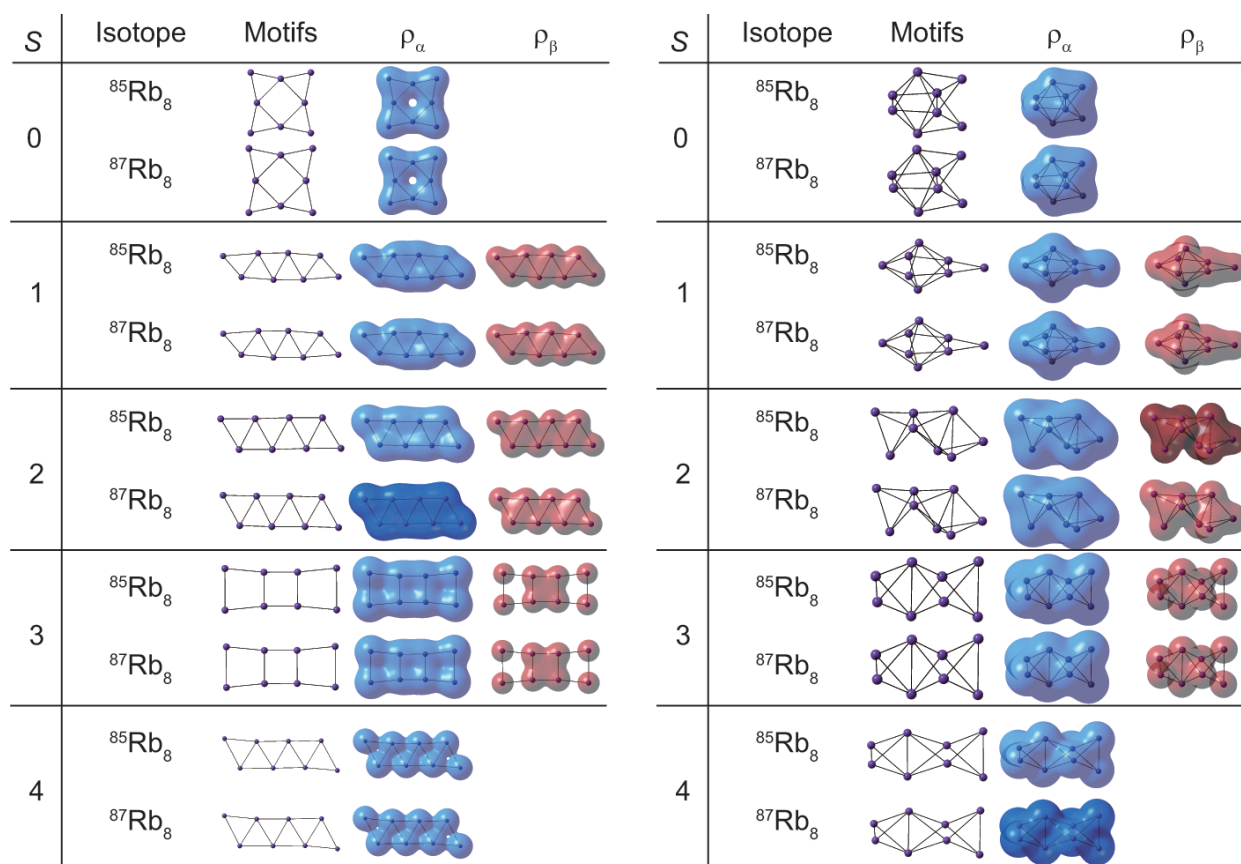


Figure 3.35 Motifs of Rb octamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$ ,  $S=3$  and  $S=4$  means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively.  $^{85}\text{Rb}$  and  $^{87}\text{Rb}$  are 2 types of naturally-occurring stable isotopes.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

Figure3.35 は Rb8 量体の最適構造を示す。平面構造について、Lowest spin state では正方形構造を取る。スピン状態が上昇すると平行四辺形構造に変形していくことが分かる。クラスターサイズ依存構造の歪み法則に従い、 $S = 3$  の Highest spin state に最も近いスピン中間状態においては、平行四辺形構造から強く歪み、長方形構造になっていることが分かる。立体構造について K とほぼ同じ変化の傾向が見られる。 $S = 1$  と  $S = 2$  では他のスピン状態と全く異なる構造を示す。 $S = 3$  のスピン中間状態における歪みが確認でき、8 面体の横の結合が構造の歪みによってほとんど切れている状態となっている。Highest spin state では隣接原子と同じ距離をとるよう、 $S = 3$  状態の構造を維持しつつ、横に伸びていることが分かる。

Cs8 量体の最適構造は Figure3.36 に示されている。平面構造と立体構造が共に Rb と同じ変化の傾向が見られた。Rb と比較して、Cs の場合結合距離が長い、電子の overlap がより多くなっているため、Rb の結合エネルギーより高い事がわかる。

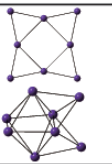
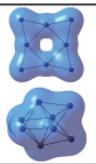
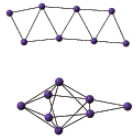
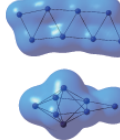
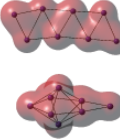
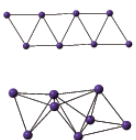
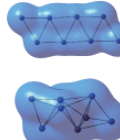
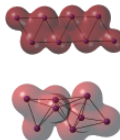
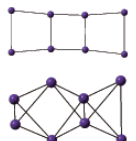
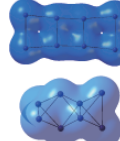
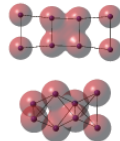
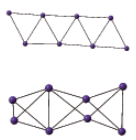
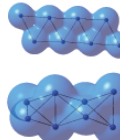
| S | Isotope             | Motifs                                                                             | $\rho_\alpha$                                                                      | $\rho_\beta$                                                                       |
|---|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | $^{133}\text{Cs}_8$ |   |   |                                                                                    |
| 1 | $^{133}\text{Cs}_8$ |   |   |  |
| 2 | $^{133}\text{Cs}_8$ |   |   |  |
| 3 | $^{133}\text{Cs}_8$ |   |   |  |
| 4 | $^{133}\text{Cs}_8$ |  |  |                                                                                    |

Figure 3.36 Motifs of Cs octamers in different spin states.  $S=0$ ,  $S=1$ ,  $S=2$ ,  $S=3$  and  $S=4$  means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively.  $\rho_\alpha$  shows  $\alpha$ -electron density distribution.  $\rho_\beta$  shows  $\beta$ -electron density distribution.

8 量体では全スピン状態の増加によって、中間スピン状態が  $S = 1$ 、 $S = 2$  と  $S = 3$  の 3 つまで増え、スピン中間状態における構造変化が顕著に現れている。特に Jahn-Teller 効果による構造の歪みがクラスターサイズとスピン状態に依存していることが分かった。Lowest spin state における Jahn-Teller 効果が最も顕著に現れ、Highest spin state に近づくとその効果は弱まっていくことが分かる。8 量体までほとんどのスピン状態がこの法則に従い、構造歪みの変化が確認できた。

### 3.3 全スピン状態におけるエネルギー変化

前章では形成可能なクラスター構造とその電子状態について 2 量体から 8 量体まで議論した。しかし、このような最適構造が現実的に作ることができるかどうかについて、エネルギーの観点から議論しなければならない。本研究ではこのようなクラスターの作成を目指し、非常に相互作用の小さい基板上における生成を考えているが、原子と基板の相互作用がもし結合エネルギーを上回ってしまうと、結合が自己組織化ではなく、基板の結晶構造に依存したものとなり、クラスターではなくなるので、その可能性について本章で議論する。本研究で定義した結合エネルギーとは以下の式で表すことができる

$$\Delta/n = nE_{\text{atom}} - E_{\text{cluster}} \quad (3.1)$$

である。 $\Delta/n$  は原子あたりの結合エネルギー、 $E_{atom}$  は原子のエネルギー、 $E_{cluster}$  はクラスターのエネルギー、 $n$  は原子数である。基本的に結合エネルギーは原子数の増加とともに増加するので、クラスターの安定性を評価するために、全体の結合エネルギーではなく、原子あたりの結合エネルギーを評価対象とした。

Figure3.37 に Li、Na、K クラスターの結合エネルギーを示す。

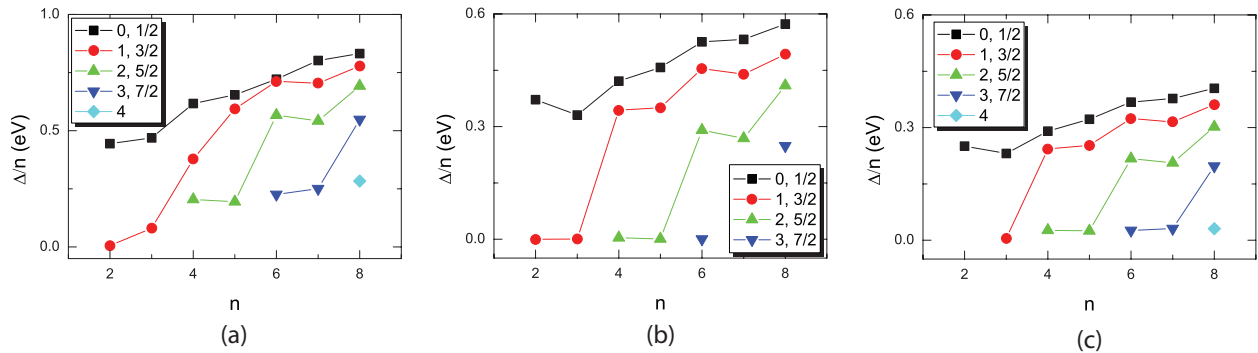


Figure 3.37 Binding energy per atom for Li, Na, K clusters in different spin states. (a), (b) and (c) indicates Li, Na, K clusters, respectively. The black square shows the binding energies for clusters in the  $S = 0$  spin state or  $S = 1/2$  spin state. The red circle shows the binding energies for clusters in the  $S = 1$  spin state or  $S = 3/2$  spin state. The green up-triangle shows the binding energies for clusters in the  $S = 3$  spin state or  $S = 7/2$  spin state. The blue down-triangle shows the binding energies for clusters in the  $S = 4$  spin state.

前章で述べた立体構造と平面構造の区別がなく、より結合エネルギーの高い方をグラフにプロットされている。クラスターサイズが偶数の場合整数のスピン状態しか取れず、奇数の場合、整数の2分の1のスピン状態しか取れないため、ここでは  $S = 0$  と  $S = 1/2$ 、 $S = 1$  と  $S = 3/2$ 、 $S = 2$  と  $S = 5/2$ 、 $S = 3$  と  $S = 7/2$  をまとめて線引されている。 $S = 0$  と  $S = 1/2$  状態の結合エネルギーは黒色の正方形、 $S = 1$  と  $S = 3/2$  状態の結合エネルギーは赤色の円形、 $S = 2$  と  $S = 5/2$  状態の結合エネルギーは緑色の三角形、 $S = 3$  と  $S = 7/2$  状態の結合エネルギーは青色の三角形、 $S = 8$  状態の結合エネルギーは水色の三角形でそれぞれ表す。

Li クラスターの結合エネルギーがアルカリ金属で最も強いことが分かる。Figure3.37(a) ではクラスターサイズと共に、結合エネルギーが上昇し、8 量体まで上昇すると結合エネルギーが飽和する傾向が見られる。スピン状態の上昇とともに、結合エネルギーが減少することが分かる。しかし、Highest spin state に注目すると、Highest spin state の結合エネルギーが原子数とともに上昇していることが分かり、原子あたりの結合エネルギーは 1 eV を超えていることが分かり、光学的に操作することが可能である。

Na クラスターの結合エネルギーについて Figure3.37(b) で示されているように、Highest spin state に転ずると、結合エネルギーが急激に下がり、Highest spin state における結合エネルギーほとんど 0 eV 付近にあるため、生成が非常に難しいという結果が得られた。しかし、スピン中間状態の結合エネルギーが高く、スピン中間状態におけるクラスターの生成が可能であることが分かった。Highest

spin state を除き、その他のスピン状態における結合エネルギーが原子数の増加とともに増加していることが確認でき、Li クラスタと同じ傾向が見られた。

K クラスタの結合エネルギーについて Figure3.37(c) で示される。K について、Highest spin state 以外のスピン状態における結合エネルギーが Na より更に減少していることが分かる。結合エネルギーが元素の重さに反比例していることが明らかである。結合エネルギーの上昇が Li、Na クラスタの場合と同様に見られたが、上昇する勾配が小さく、元素の重さと反比例していることが分かる。しかし、Na と異なって、Highest spin state において、僅かであるが、結合エネルギーの上昇が見られ、Highest spin state の K クラスタの生成が可能と分かった。

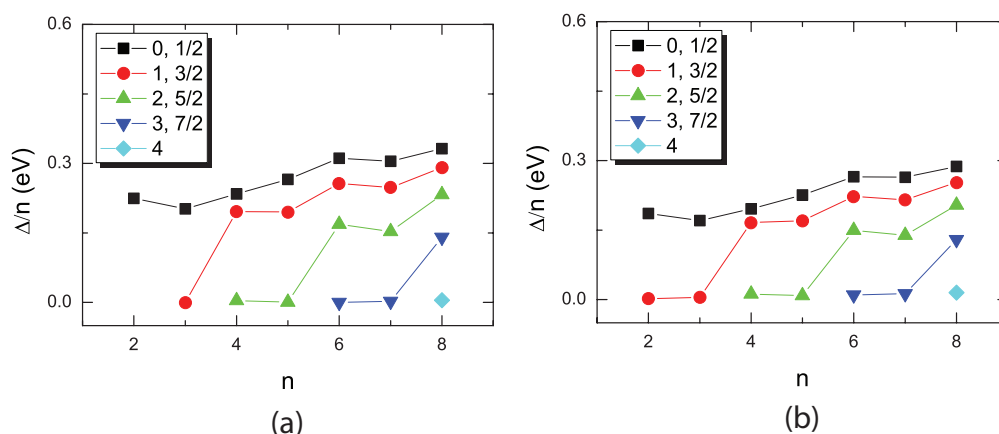


Figure 3.38 Binding energy per atom for Rb, Cs clusters in different spin states. (a) and (b) indicates Rb and Cs clusters, respectively. The black square shows the binding energies for clusters in the  $S = 0$  spin state or  $S = 1/2$  spin state. The red circle shows the binding energies for clusters in the  $S = 1$  spin state or  $S = 3/2$  spin state. The green up-triangle shows the binding energies for clusters in the  $S = 3$  spin state or  $S = 7/2$  spin state. The blue down-triangle shows the binding energies for clusters in the  $S = 4$  spin state.

Figure3.38 に Rb と Cs クラスタの結合エネルギーを示す。Rb の場合は K より結合エネルギーが更に減少し、Highest spin state における結合エネルギーも 0 付近にあることが分かる。Cs も同様な傾向が見られ、0.1 eV 以下となる。更に Rb について 2 量体の Highest spin state の結合が不可能という結果が得られた。しかし、前章で述べたように、実験的に 2 量体の Highest spin state クラスタが見つかっており、この B3LYP 方が Highest spin state に適応できない可能性が高いことが分かった。計算法の検討について 6 章で述べる。

### 3.4 Lowest spin 状態におけるエネルギー変化

平面構造と立体構造の間でも大きなエネルギーの差が生じているため、この節ではまず Lowest spin state の平面構造と立体構造を比較しながら、そのエネルギーについて分析する。Li、Na、K クラスタに平面構造と立体構造の結合エネルギーは Fig3.39 に示される。平面構造は黒色の正方形、立体構造は赤色の正方形で記述される。

Li クラスターについて Fig3.39(a) で示され、平面構造の結合エネルギーは原子数の増加とともに上昇していることが分かる。立体構造が 5 量体で現れ、5 量体と 6 量体においては平面構造とのエネルギー差がほとんど見られない。しかし 7 量体からは立体構造が平面構造より結合エネルギーが高く、より安定になることが分かる。

Na クラスターについて Fig3.39(b) で示され、平面構造の結合エネルギーは原子数の増加とともに上昇していることが分かる。立体構造が 5 量体で現れ、5 量体と 6 量体においては平面構造は立体構造より結合エネルギーが高く、立体構造のほうが不安定となる。7 量体以上になると立体構造がより安定になり、結合エネルギーが平面構造より高くなる。

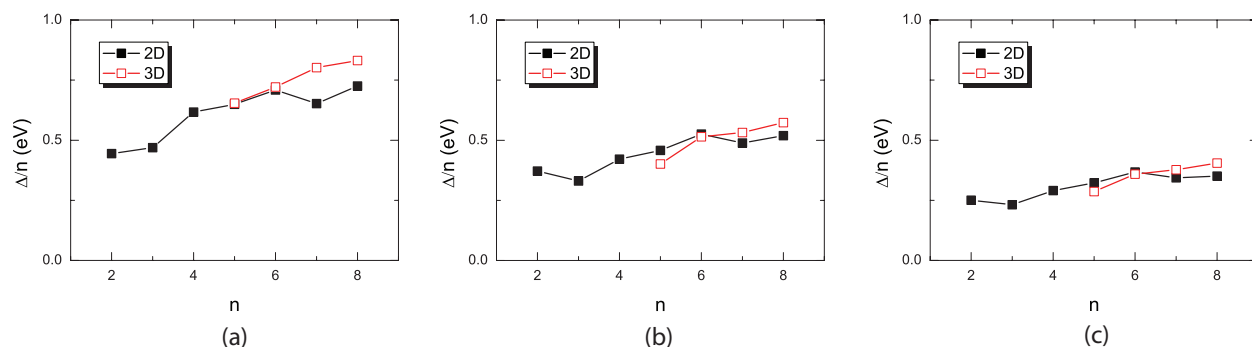


Figure 3.39 Binding energy per atom for Li, Na, K clusters in the lowest spin state. (a), (b) and (c) indicates Li, Na, K clusters, respectively. The black square shows the binding energies for the planar structure clusters. The red square shows the binding energies for the steric structure clusters

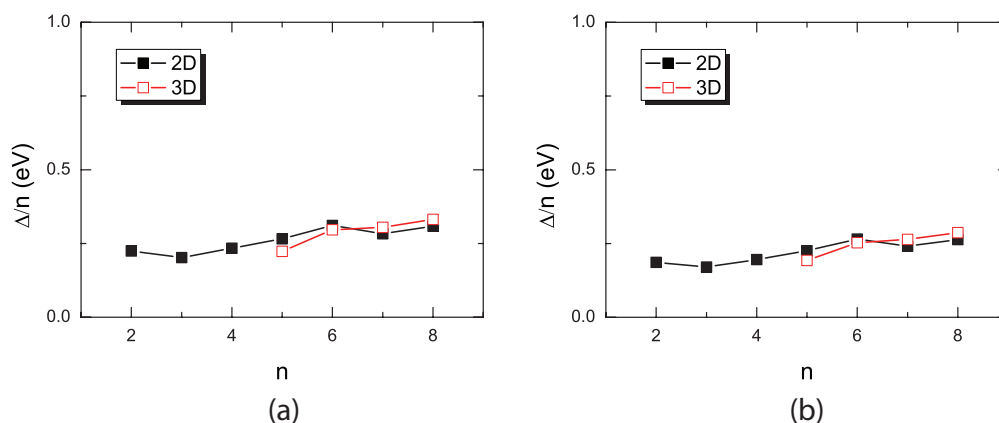


Figure 3.40 Binding energy per atom for Rb, Cs clusters in the lowest spin state. (a) and (b) indicates Rb and Cs clusters, respectively. The black square shows the binding energies for the planar structure clusters. The red square shows the binding energies for the steric structure clusters

K クラスターについて Fig3.39(c) で示され、Na クラスターと比べて、結合エネルギーがかなり減少していることが分かる。平面構造の結合エネルギーは原子数の増加とともに上昇して、立体構造が

5 量体で現れる。5 量体と 6 量体においては平面構造は立体構造より結合エネルギーが高く、立体構造のほうが不安定となる。7 量体以上になると立体構造がより安定になり、結合エネルギーが平面構造より高くなる。

Rb と Cs クラスターについて Fig3.40 で示される。Rb と Cs クラスターの Lowest spin state における結合エネルギーの変化はほとんど同じ傾向であることが見て取れる。平面構造の結合エネルギーは原子数の増加とともに上昇して、立体構造が 5 量体で現れる。5 量体と 6 量体においては平面構造は立体構造より結合エネルギーが高く、立体構造のほうが不安定となる。7 量体以上になると立体構造がより安定になり、結合エネルギーが平面構造より高くなる。

Lowest spins state の立体構造は 5 量体から現れるが、5 量体と 6 量体では結合エネルギーが小さく、平面構造のほうが安定になるので、実質的に平面構造が支配的になるとと思われる。

### 3.5 Highest spin 状態におけるエネルギー変化

Highest spin state も同様な方法で立体構造と平面構造について分析した。ここでは結合エネルギーが 0 eV より大きいもののみプロットした。平面構造は黒色の円形、立体構造は赤色の円形で記述される。

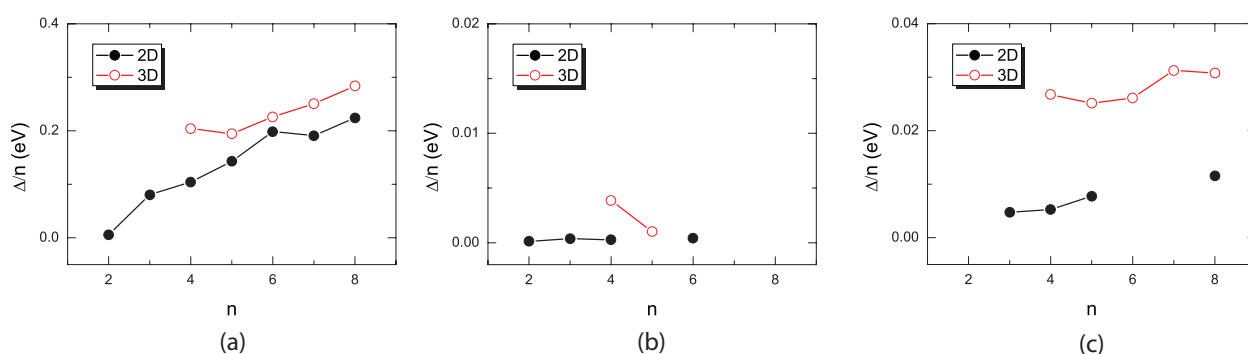


Figure 3.41 Binding energy per atom for Li, Na, K clusters in the highest spin state. (a), (b) and (c) indicates Li, Na, K clusters, respectively. The black circle shows the binding energies for the planar structure clusters. The red circle shows the binding energies for the steric structure clusters

Li クラスターの Highest spin state における結合エネルギーは Fig3.41(a) に示す。平面構造の結合エネルギーは原子数とともに増加していることが分かる。立体構造について、Lowest spin state と異なって、4 量体から現れ、結合エネルギーは常に平面構造より高いことが分かる。4 量体から 5 量体へ転じるとやや下がるが、その後は上昇しつづける。下がる理由として、4 量体の Highest spin state のクラスターは正四面体を有するため、最も安定的な構造となっている。Highest spin state では正四面体が単位セルとしてクラスターが構成される。

Na クラスターの Highest spin state における結合エネルギーは Fig3.41(b) で示されている。Na の Highest spin state では 6 量体、7 量体、8 量体における平面構造の形成が不可能であり、立体構造について 4 量体と 5 量体だけ形成できるという結果が得られた。元素が重くなると Highest spin state におけるクラスターの形成が難しくなっていくことが分かる。

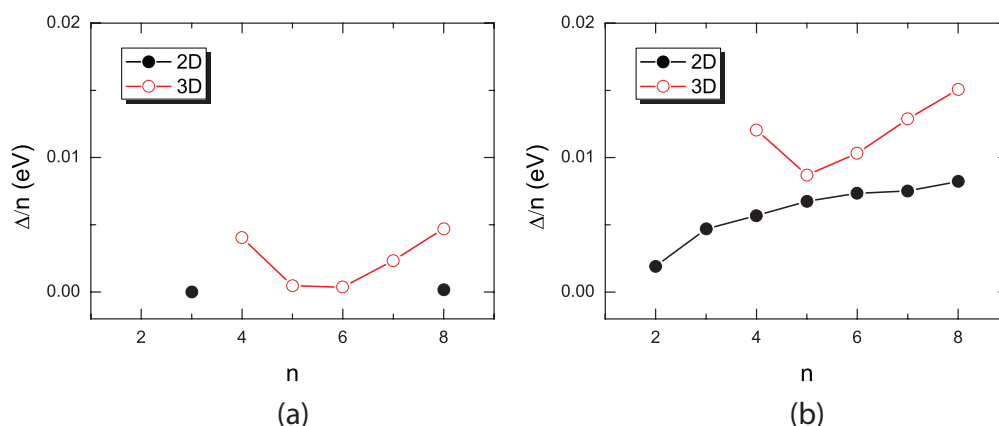


Figure 3.42 Binding energy per atom for Rb, Cs clusters in the highest spin state. (a) and (b) indicates Rb, Cs clusters, respectively. The black circle shows the binding energies for the planar structure clusters. The red circle shows the binding energies for the steric structure clusters

K クラスターの Highest spin state における結合エネルギーは Fig3.41(c) で示されている。Na と比べて結合エネルギーの増加が見られ、原子数とともに結合エネルギーが増加していることも分かる。しかし、平面構造においては 6 量体と 7 量体では形成不可能という結果に至った。立体構造について 4 量体からの全てのクラスターサイズにおける結合が可能であり、4 量体から 5 量体へ転じると結合エネルギーの減少は正四面体構造から他の構造へ転移する時のエネルギー減少だと考えられる。7 量体以上のサイズでは複数個の正四面体構造によるクラスター形成となるので、結合エネルギーが再び上昇し始める。

Rb クラスターの Highest spin state における結合エネルギーは Fig3.42(a) で示されている。平面構造について 2 量体、4 量体、5 量体、6 量体と 7 量体では結合不可能の結果が得られた。立体構造では 5 量体と 6 量体におけるエネルギーの減少が見られ、それも Li、Na、K と同様な原因だと考えられる。

Cs クラスターの Highest spin state における結合エネルギーは Fig3.42(b) に示す。全てのクラスターサイズにおける平面構造と立体構造の形成が可能である。このような結果はアルカリ金属では Li 以外他にない現象である。結合エネルギーについて平面構造は原子数の増加とともに増加していることが分かる。立体構造では Li、Na、K、Rb と同様に、5 量体、6 量体におけるエネルギー減少が見られる。

### 3.6 ヤーン・テラー効果

ヤーン・テラー効果 (Jahn-Teller effect) は電子軌道の縮退による不安定化を解消するための構造歪みである。アルカリ金属原子スピunkラスターの構造は単純な対称構造にならず、歪んだ構造が生じるのもこのヤーン・テラー効果に由来すると考えられる。構造の部分で定性的にクラスターの構造歪みと電子軌道縮退の関係性を示したが、ここでは定量的に電子軌道縮退について考察する。

Li4 量体を例にしてその構造と電子軌道の関係を Fig3.43 に示す。Figure3.43(a) は Lowest spin state の場合の分子軌道変化を示し、Figure3.43(b) は  $S = 1$  の場合の分子軌道の変化を示す。Figure3.43(c) は

において、菱形の1つの対角線の長さを徐々に変化させ、その時の分子軌道のエネルギー変化を観察した。菱形の時の最高占有軌道（HOMO）と HOMO-1 の間のエネルギーギャップが大きく、正方形から歪んだ構造はよりエネルギーが低く、分子軌道同士が離れていることが分かる。そして、構造は正方形に近づけば近づくほど、2つの分子軌道のエネルギーはお互いに近づこうとしている傾向が見られる。特に長方形になった時のエネルギーギャップが最も小さく、そこから更に正方形に変形させると分子軌道の縮退が起こる。

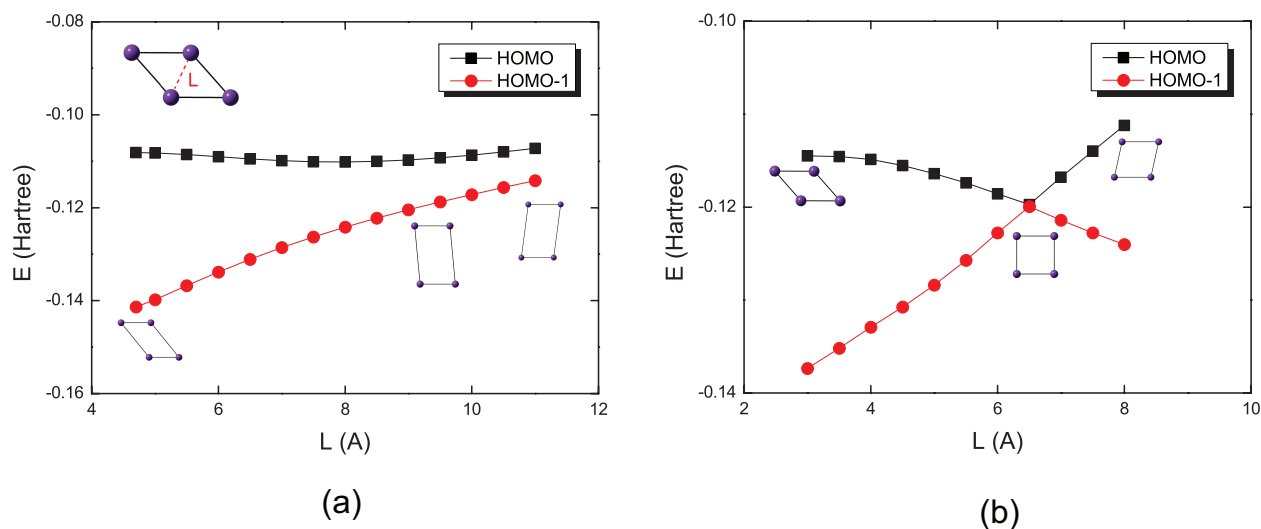


Figure 3.43 Relation between the molecule orbitals and the cluster structure of the  $\text{Li}_4$  cluster. (a) The  $\text{Li}_4$  cluster in the lowest spin state ( $S = 0$ ). (b) The  $\text{Li}_4$  cluster when  $S = 0$ . The black indicates the highest occupied molecular orbital (HOMO). The red circle indicates the highest orbital under the HOMO. All orbital energies are calculated at the CCSD(T)/6-311+G(3df) level.

Figure 3.43(b) に示されているのが  $S = 1$  のスピン中間状態の構造と分子軌道の関係である。同じく菱形の1つの対角線の長さを変化させ、その構造と分子軌道の関係が示されている。今回は対角線  $L = 6.5 \text{ Å}$  の時に完全な正方形になるため、その時の HOMO 軌道と HOMO-1 軌道の強い縮退が見られる。しかし、面白いことで、 $S = 0$  の場合の安定構造は菱形であるため、分子軌道の縮退が解け、全体的に安定になることが Jahn-Teller 効果と一致するが、 $S = 1$  の場合の安定構造は正方形にあえて近づいた構造を取るため、Jahn-Teller 効果と反することが分かる。そして Li から Cs まで元素が重くなると、その傾向がより強く現れ、 $\text{Cs}_4$  量体の場合は  $S = 1$  の時の安定構造は完全な正方形になり、強い分子軌道の縮退が見られる。

更に  $S = 2$  の場合は立体構造の正四面体になることが前節で述べたが、その時の分子軌道は Fig 3.44 に示されている。菱形の二面角の角度を 20 度から 180 度まで変化させた時の分子軌道のエネルギー変化をプロットした図となる。平面構造の菱形の場合の HOMO、HOMO-1 と HOMO-2 軌道はお互いに分かれていて、分子軌道の縮退は全く見られていない。しかし、二面角の角度を下げていくと、3つの分子軌道のエネルギーは1つの値に収束し始め、正四面体となる 71 度では3つの分子軌道は全く同じエネルギーを取るため、強い分子軌道の縮退が見られる。本来このような構造では Jahn-Teller 効果によって不安定になり、そこから歪みが生じ、分子軌道の縮退が解ければ安定になるはずである

が、Highest spin state の安定構造を調べたところ、この分子軌道の縮退が起こっているポイントは安定となるため、Highest spin state では Jahn-Teller 効果に反する現象が起こっていることが分かる。それは後に述べる軌道混成によるエネルギー安定効果である。

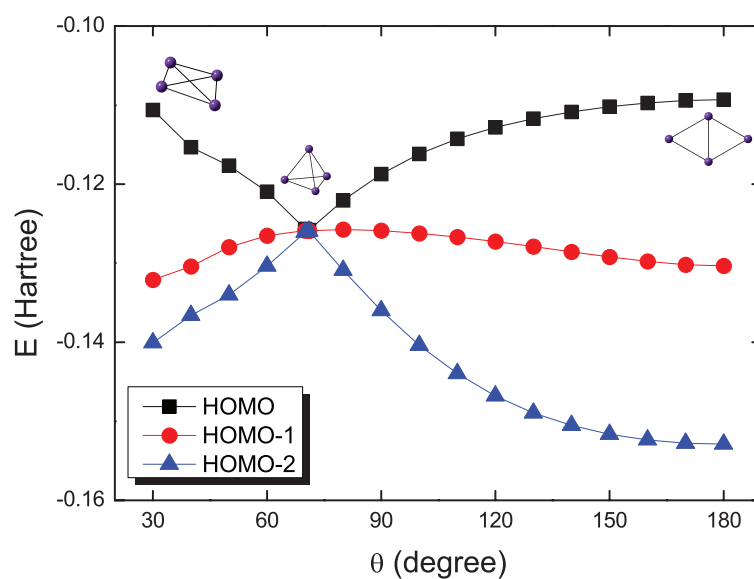


Figure 3.44 Relation between the molecule orbitals and the cluster structure of the  $\text{Li}_4$  cluster when  $S = 2$ . The black indicates the highest occupied molecular orbital (HOMO). The red circle indicates the highest orbital under the HOMO. All orbital energies are calculated at the CCSD(T)/6-311+G(3df) level.

## 4 B3P86 法を用いた最高スピン状態の解析

アルカリ金属原子スピクラスターのスピン依存形状変化が非常に魅力的な現象でありながら、まだ解明されていない部分が多いことも事実である。スピン依存構造変化の一連の終点として、**Highest spin state** の役割が大きいと考えられる。なぜなら、スピン中間状態におけるクラスターの生成が極めて難しく、**Lowest spin state** と **Highest spin state** の 2 種類のクラスターの生成が現段階で実験的に利用できるプロセスだと思われる。しかし、前章で述べたように、**Highest spin state** に転じると、結合エネルギーが急激に下がるため、実験的な生成が困難だと思われる。しかし、近年では僅かではあるが、**Highest spin state** におけるクラスター生成の実験が報告されており、前章で計算された結合エネルギーより高く示されたため、本来 **Lowest spin state** に最適な B3LYP 法では **Highest spin state** のクラスターに適用できないことが分かった。しかし、**Highest spin state** クラスターに関する理論研究がまだ少なく、特に光学的に容易に冷却、トラップされる重い元素のアルカリ金属について全く研究されていないことが現状である。

本研究ではまずこのような重いアルカリ金属で組成される原子スピクラスターの最適計算法について議論する。**Lowest spin state** について前文で述べたように B3LYP 法で計算された値が実験値と最も良く一致するので、**Lowest spin state** に対しては B3LYP 法が適切だと思われる。スピン中間状態の実験データが全くないため、検討が困難である。**Highest spin state** について僅かな実験データがあるため、計算値と比較し、最適な計算法について検討した。

### 4.1 既存計算法比較

本研究では Gaussian 09 を用い、現在最も良く使われている 11 種類の計算法を抜粋し、その計算値と実験値を比較することによって、最適な計算法の探索を行った。その 11 種類の計算法とは B1LYP、B3P86、B3PW91、B3LYP、mPW1LYP、mPW1PW91、PW91PW91、PBEPBE、PBE1PBE、CCSD、CCSD (T) である。それぞれの具体的な内容や記述について 2.4 節で紹介した。更に、重い元素に対応できるような基底関数も限られているため、今回は 5 種類の基底関数を用いて、計算法と組み合わせで検討を行った。基底関数はそれぞれ、Lanl2dz、Lanl2mb<sup>39)</sup>、CEP-121G<sup>40)</sup>、SDD、SDDAI<sup>41)</sup> である。

まず Rb<sub>2</sub> 量体の実験値と計算値を比較したものが Fig4.1 で示されている。Rb の **Highest spin state** における 2 量体は Beser のグループによって発見された。それは 200 度まで熱したパイプの中に Rb 気体原子を吹き込み、更にバッファガスとしてアルゴンガスを 1.5 Torr まで維持し、チタンサファイアレーザーと半導体レーザーによるポンププローブ法で観測された<sup>42)</sup>。それによると、結合エネルギーは 0.030 eV として観測され、結合距離は 6.07 Å で観測された。計算された値と実験値の誤差を計算することによって、計算法を評価した。誤差の定義は

$$\delta = \frac{X_{cal} - X_{exp}}{X_{exp}} \quad (4.1)$$

である。 $\delta$  は実験値と計算値の相対誤差を表し、 $X_{cal}$  は計算値、 $X_{exp}$  は実験値を示す。

Figure4.1 は結合距離の相対誤差を表すグラフである。最も実験値に近いのが PBEPBE/Lanl2dz であり、計算値は 6.06 Å である。その次は PW91PW91/Lanl2dz であり、計算値は 6.03 Å である。そ

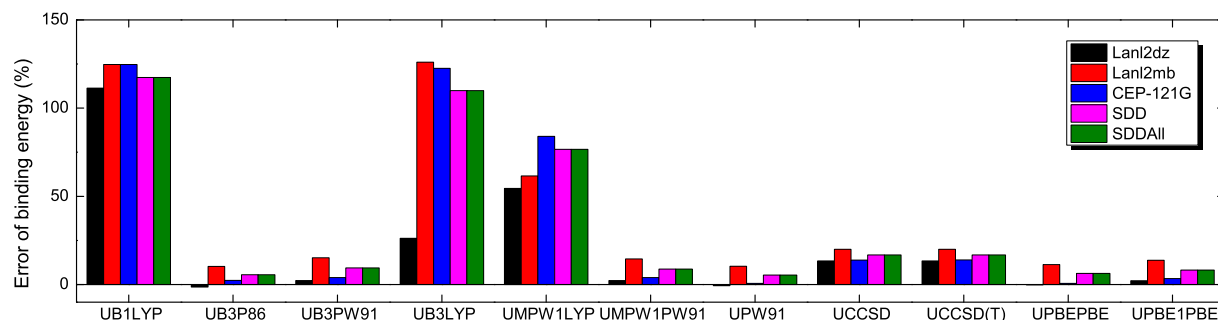


Figure 4.1 Calculation error of bond length in the highest spin Rb dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets.

それぞれの相対誤差は 0.2%と 0.7%であり、いずれも 1%を切っています。その他の計算法では結合距離を過大評価することが多く、その原因として、Highest spin state における交換エネルギーの過小評価や相関エネルギーの過小評価に原因があると思われる。

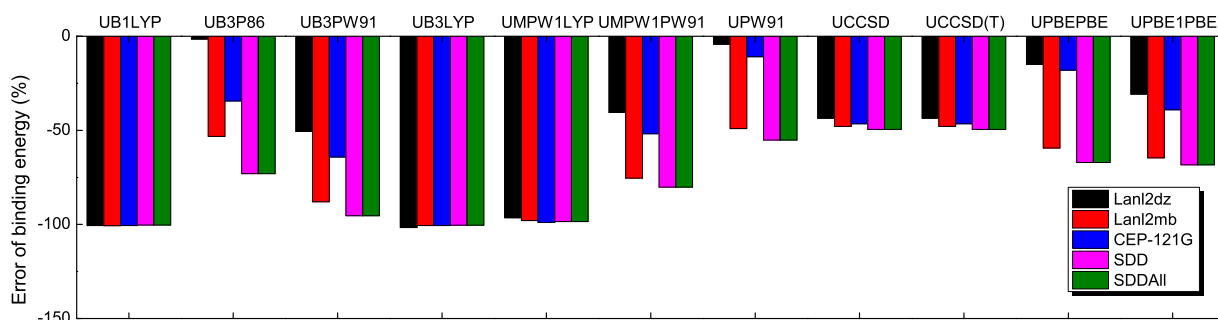


Figure 4.2 Calculation error of binding energy in the highest spin Rb dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets.

結合距離の相対誤差は Figure4.2 に示されている。実験値に最も近い計算値は B3P86/Lanl2dz によるもので、0.030 eV である。その次は PW91PW91/Lanl2dz によるもので、0.029 eV である。それぞれの相対誤差は 1.5%と 4.2%である。他の方法では結合エネルギーを過小評価していることが分かる。その原因としてやはり結合距離と同様な交換相関エネルギーの過小評価によるものだと思う。つまり Highest spin state における結合は交換相関エネルギーに強く関係あることが分かる。

Cs についても同様な誤差評価を行った。Highest spin state における Cs<sub>2</sub> 量体を発見したのは Xie のグループで、実験配置はほぼ同じで、300 度まで熱した Cs 気体原子を 1Torr のバッファアルゴンガスが充填されている熱パイプに吹き込み、その後ポンププローブ法によって検出された。ただ、励起光にチタンサファイアレーザーと半導体レーザーを組み合わせた 2 段階励起を用いた<sup>43)</sup>。

計測された値について結合エネルギーは 0.035 eV であり、結合距離は 6.24 Å であった。Figure4.3

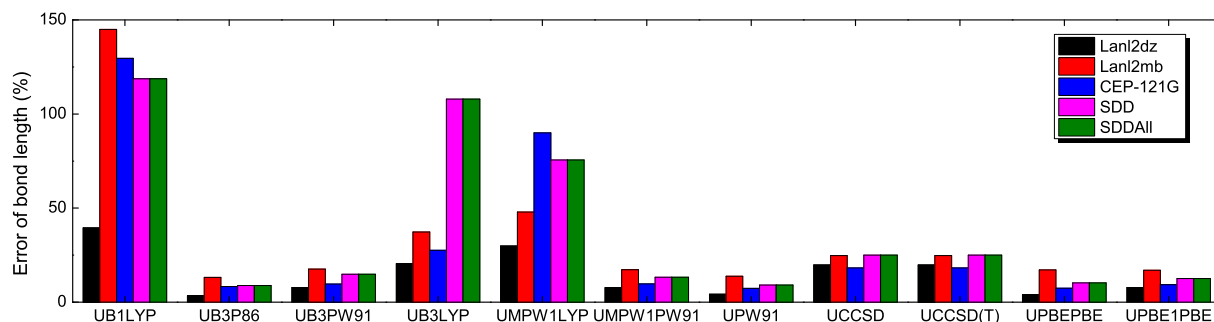


Figure 4.3 Calculation error of bond length in the highest spin Cs dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets.

に計算値と実験値の相対誤差が示されている。Rbの時と同じ傾向が見られる。最も良い一致が得られたのがB3P86/Lanl2dzで、計算値は $6.45 \text{ \AA}$ である。その次はPBEPBE/Lanl2dzであり、その計算値は $6.49 \text{ \AA}$ である。それぞれの相対誤差は3.5%と4.1%である。Rbの場合と比べて、誤差が増しているように見える。他の計算法についてやはり結合距離を過大評価していることが分かる。

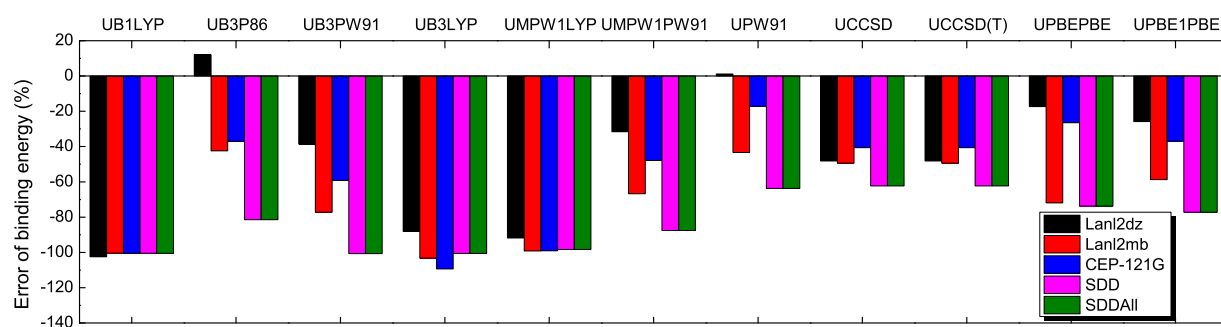


Figure 4.4 Calculation error of binding energy in the highest spin Cs dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets.

結合エネルギーの誤差はFigure4.4で示されている。最も良い一致が得られているのはPW91PW91/Lanl2dzであり、その計算値は $0.029 \text{ eV}$ である。その次はB3P86/Lanl2dzであり、計算値は $0.039$ である。それぞれの相対誤差は1.1%と12%である。CsはRbと比べて電子構造が更に複雑になっているため、コアポテンシャルの近似による誤差と交換相関エネルギーによる誤差が重なって生じたものと思われる。

3量体についての実験データも報告されているが、孤立クラスターではなく、Heのナノ液滴に閉じ込められるものである。Heのポテンシャルで閉じ込められた場合、Heと弱い相互作用をする可能性があるため、誤差の要因に入る可能性もある。実験的に3量体のRbとCsを発見したのはTheisenのグループであり、Heナノ液滴にRbやCs原子を吹き込むことによって、クラスターが形成され

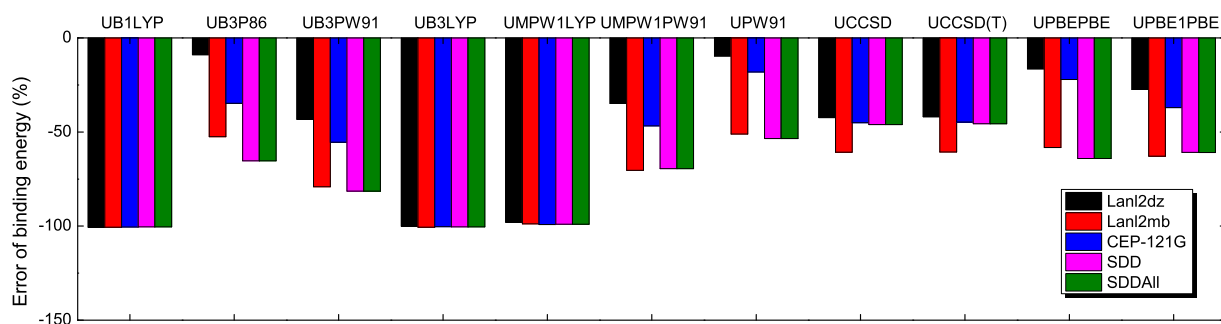


Figure 4.5 Calculation error of binding energy in the highest spin Rb trimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets.

る。吹き込む時の温度は Rb に対して 405 K であり、Cs について 390 K である<sup>44)</sup>。この実験報告によって得られた実験値は結合エネルギーのみで、Rb<sub>3</sub> 量体は 0.116 eV であり、Cs<sub>3</sub> 量体は 0.142 eV である。

Figure4.5 では Rb<sub>3</sub> 量体の結合エネルギーの計算値誤差が示されている。最も良い計算値が得られているのが B3P86/Lanl2dz であり、その値は 0.106 eV である。その次は PW91PW91/Lanl2dz であり、計算値は 0.105 eV である。相対誤差についてそれぞれ 9.0%と 9.6%となる。2 量体の場合と比較して、かなり誤差が大きくなってきていることが分かる。その誤差の理由は 2 量体の場合のコアポテンシャルの近似による誤差と交換相関エネルギーによる誤差以外にも更に実験的誤差も含まれる。

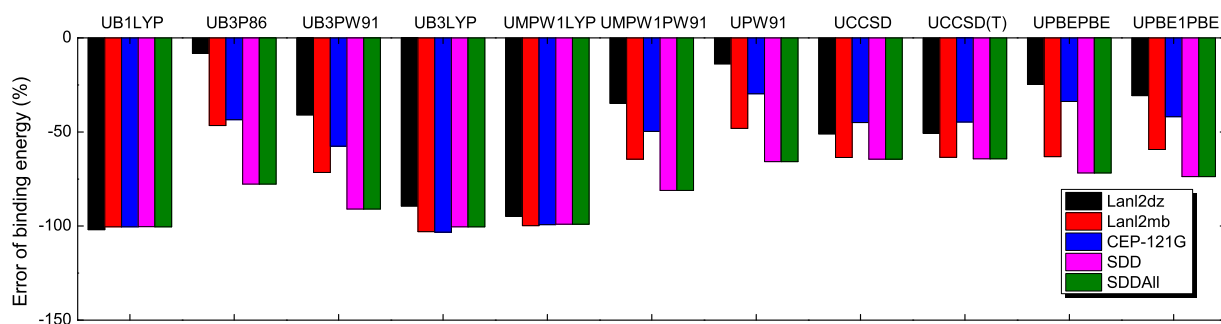


Figure 4.6 Calculation error of binding energy in the highest spin Cs trimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets.

Figure4.6 は Cs<sub>3</sub> 量体の結合エネルギーの計算誤差を示す。最も良い計算値が得られているのが B3P86/Lanl2dz であり、その値は 0.130 eV である。その次は PW91PW91/Lanl2dz であり、計算値は 0.122 eV である。それぞれの相対誤差は 8.2%と 14%である。Cs<sub>3</sub> 量体では更に誤差の拡大が見られた。誤差範囲では結合エネルギーについて 0.01 eV 程度で、結合距離は 0.2 Å 程度である。

以上のことを踏まえて、Highest spin state の Rb や Cs の重いアルカリ金属原子クラスターに対す

る最適計算法は、既存の方法から B3P86/LanI2dz と PW91PW91/LanI2dz の 2 つを選択することができました。この 2 つの方法を用いることで、結合エネルギーの計算は 0.01eV 程度の精度で計算することができ、結合距離は 0.2 Å 程度の精度で計算することができると分かった。

## 4.2 計算結果

B3P86/LanI2dz と PW91PW91/LanI2dz を用い、Highest spin state の Rb と Cs 原子クラスターについて 2 量体から 14 量体まで計算を行った。

### 4.2.1 最適構造

この 2 つの計算法を用い、Highest spin state について、まず構造を最適化し、最もエネルギーの小さい最適構造を探索した。今回は Highest spin state におけるエネルギーの最も低いクラスターを探索したため、平面構造のクラスターは 2 量体と 3 量体に限る。4 量体から立体構造の結合エネルギーは平面構造の結合エネルギーを上回るため全ての最適構造が立体構造となる。B3P86/LanI2dz と PW91PW91/LanI2dz で最適化されたクラスター構造にあまり差がないため、本章では B3P86/LanI2dz で計算されたものののみ示す。Highest spin state における Rb クラスターの最適構造は Fig4.7 で示されている。B3LYP 法で計算された最安定構造と比較すると、Lowest spin state の構造は Highest spin state の構造とかなり異なっていることが分かる。これはアルカリ金属原子スピunkラスターの特徴である。以前の計算でも分かったように、4 量体から立体構造が出現し、その 4 量体の正四面体はそれ以降の立体構造の単位セルとなるような結果も得られた。

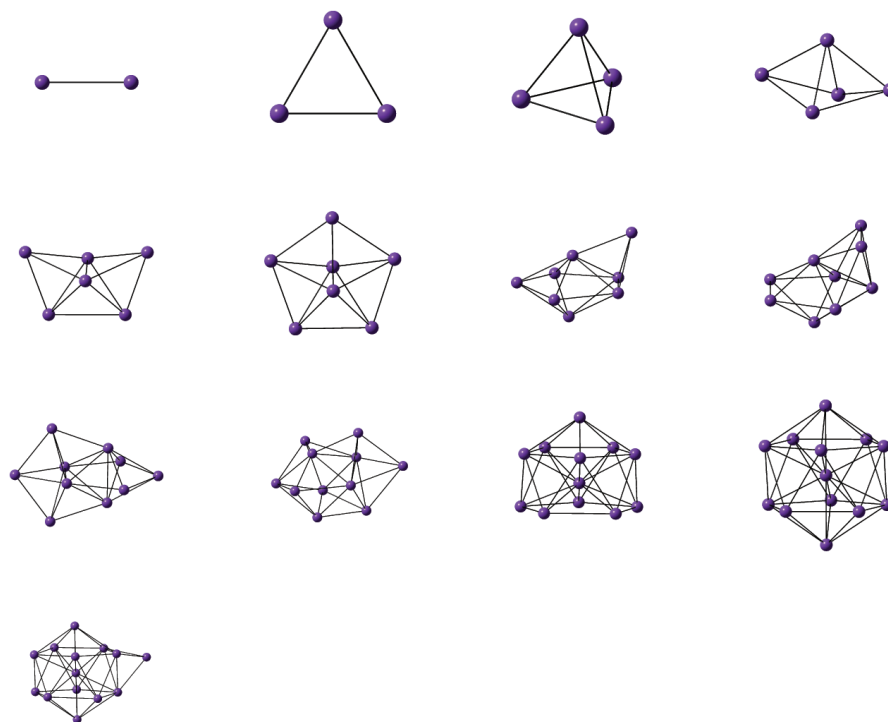


Figure 4.7 Motifs of  $\text{Rb}_n$  ( $n=2-14$ ) clusters in the highest spin state calculated by B3P86/LanI2dz.

B3LYP/Lanl2dz で計算された Highest spin state の構造と比較すると、2 量体から 4 量体まではほとんど同じで、5 量体について、B3LYP/Lanl2dz ではピラミット型になっているのに対して、B3P86/Lanl2dz では正四面体が貼りあわせた構造となっている。正四面体が Highest spin state における結合の単位セルなので、B3P86/Lanl2dz の計算結果はより法則に従っていることになる。更に全電子計算の Li、Na、K の Highest spin state のクラスターと比べてみると、B3P86/Lanl2dz は全電子計算の場合と同じ構造になっているため、アルカリ金属として統一性も取れている。6 量体について、B3LYP/Lanl2dz の計算結果では Rb、Cs の場合だけ 8 面体となり、Li、Na、K と異なる構造になっているが、B3P86/Lanl2dz の計算結果では Li、Na、K と同じ形状であることが分かった。7 量体と 8 量体における B3LYP/Lanl2dz の計算結果では Lowest spin state と Highest spin state の構造変化が少なく、歪みのみ生じている場合が多いのに対して、B3P86/Lanl2dz で計算された構造は Lowest spin state と全く異なることが分かる。

Cs<sub>2</sub> 量体から 14 量体の Highest spin state における最適構造は Rb の場合と形状が変わらないため、ここでは省略する。結合距離は Rb の場合より長くなり、B3LYP/Lanl2dz の計算でも見られた現象である。

#### 4.2.2 結合エネルギー

このようなクラスターの生成可能性について結合エネルギーの観点から分析した。B3LYP/Lanl2dz では Rb<sub>2</sub> 量体の生成すら不可能という結果に至ったが、最適だと思われる計算法で計算された結合エネルギーは Fig4.8 で示される。

Rb<sub>2</sub> 量体から 14 量体の Highest spin state における結合エネルギーは Fig4.8 の黒色の円形と赤色の円形で示される。それぞれ B3P86/Lanl2dz による計算値と PW91PW91/Lanl2dz による計算値である。B3LYP/Lanl2dz の場合と大きく異なり、結合エネルギーが原子数とともに増加していることが分かる。特に 2 量体から 4 量体までの増加率が最も高い。その後 4 量体から 6 量体の増加率が下がり、原子数に依存して徐々に増加していく様子が見られる。2つの方法で計算された結合エネルギーに差が生じ、その差はクラスターサイズの増加とともに増加し、最も差の大きいところは 14 量体であり、そのエネルギーの差は 0.006 eV である。これによって原子数の増加とともに、実験値との誤差が大きくなると思われていたが、その差も同じオーダーだと思われ、本研究では支障のない範囲に留まる。

Cs<sub>2</sub> 量体から 14 量体の Highest spin state における結合エネルギーは Fig4.8 の緑色の正方形と青色の正方形で示される。それぞれ B3P86/Lanl2dz による計算値と PW91PW91/Lanl2dz による計算値である。Cs の場合も B3LYP/Lanl2dz の計算結果と大きくことなり、結合エネルギーの増加がはっきりと見られた。更に、Cs の結合エネルギーは Rb より高いことが分かる。Li から Rb まで結合エネルギーは元素の重さに反比例してきたが、Cs のところで逆に比例するようになった。理由としてまだよくわかっていないが、恐らく *d* 軌道の出現によるものだと思われる。しかし、*d* 軌道を調べるのに、重い元素における全電子計算が必要となるのが、それは本研究の対象外である。Cs クラスター計算について、B3P86/Lanl2dz と PW91PW91/Lanl2dz の計算値の間も差が生じている。その差は Rb の場合より小さく、14 量体においても 0.003 eV に留まっていることが分かる。したがって、今回の計算で生じた誤差は想定範囲内であるため、さらなる分析過程に支障が生じないことが分かった。

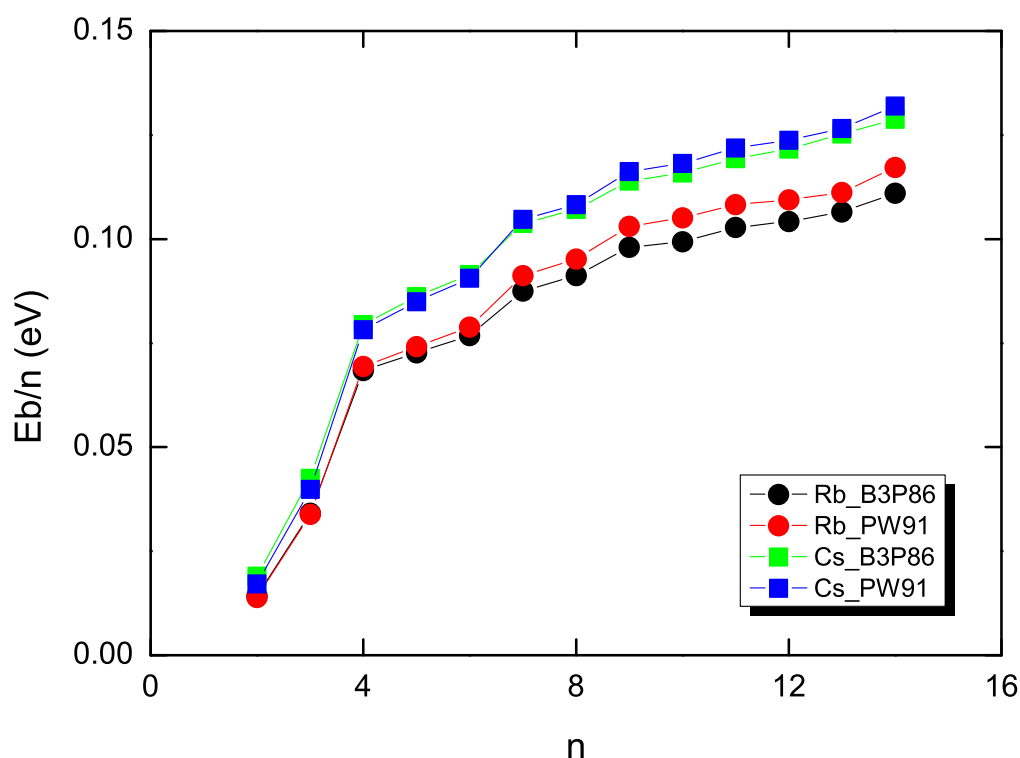


Figure 4.8 Binding energy per atom for  $\text{Rb}_n$  and  $\text{Cs}_n$  ( $n=2-14$ ) clusters in the highest spin state calculated by B3P86/LanI2dz and PW91PW91/LanI2dz. The black circle indicates the binding energy per atom for  $\text{Rb}_n$  calculated by B3P86/LanI2dz. The red circle indicates the binding energy per atom for  $\text{Rb}_n$  calculated by PW91PW91/LanI2dz. The green square indicates the binding energy per atom for  $\text{Cs}_n$  calculated by B3P86/LanI2dz. The blue square indicates the binding energy per atom for  $\text{Cs}_n$  calculated by PW91PW91/LanI2dz.

#### 4.2.3 結合距離

結合距離についても B3P86/LanI2dz と PW91PW91/LanI2dz を用い計算を行った。

Figure 4.9 に結合距離の平均値が示されている。 $\text{Rb}_2$  量体から 14 量体の Highest spin state における結合距離は黒色の円形と赤色の円形で示される。2 量体から 4 量体まで、結合エネルギーの急激な増加とともに結合距離も反比例して急激に減少していくことが分かる。その後一定の値を保ちながら多少上下振動していることが分かる。2つの計算法で計算された値はほとんど一致していることが分かる。 $\text{Rb}$  では 4 量体で最小値を取り、 $5.3 \text{ \AA}$  である。 $\text{Cs}_2$  量体から 14 量体までの結合距離は平均的に  $\text{Rb}$  の場合より  $0.5 \text{ \AA}$  長い。2つの計算法で計算された値はそれぞれ緑色の正方形と青色の正方形で示される。 $\text{Rb}$  と同様に 2 量体から 4 量体まで急激に下がった後一定の値を保ちつつ上下している。 $\text{Cs}$  における平均結合距離の最小値は  $6.5 \text{ \AA}$  である。

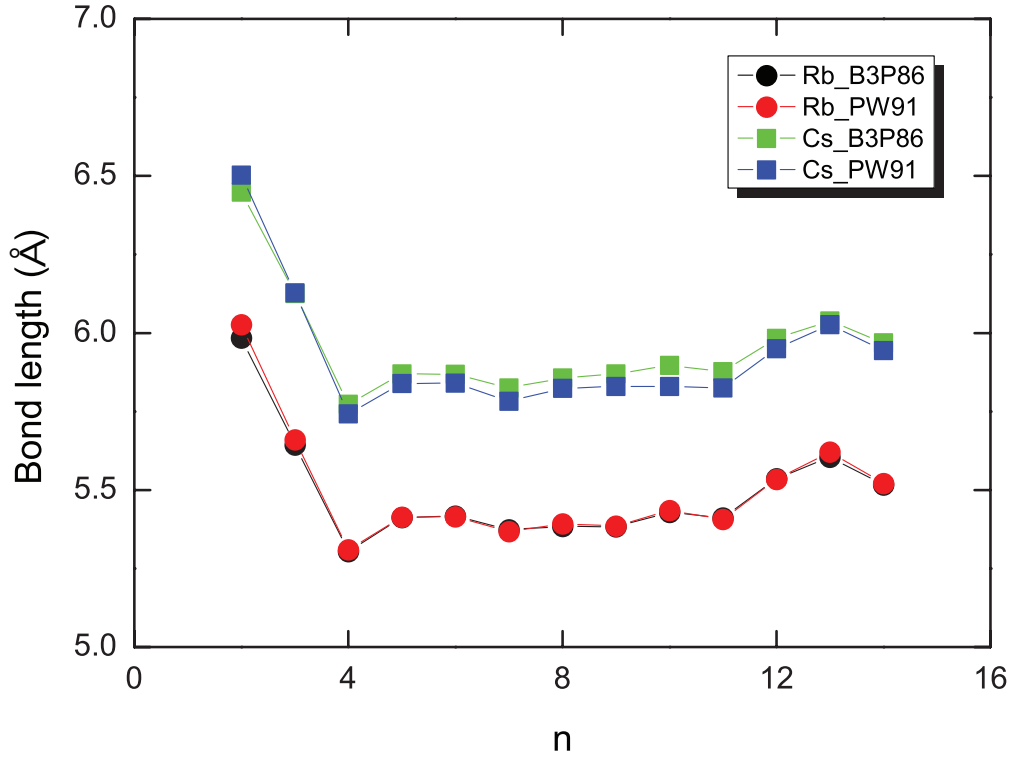


Figure 4.9 Average bond length for  $Rb_n$  and  $Cs_n$  ( $n=2-14$ ) clusters in the highest spin state calculated by B3P86/Lanl2dz and PW91PW91/Lanl2dz. The black circle indicates the binding energy per atom for  $Rb_n$  calculated by B3P86/Lanl2dz. The red circle indicates the binding energy per atom for  $Rb_n$  calculated by PW91PW91/Lanl2dz. The green square indicates the binding energy per atom for  $Cs_n$  calculated by B3P86/Lanl2dz. The blue square indicates the binding energy per atom for  $Cs_n$  calculated by PW91PW91/Lanl2dz.

### 4.3 交換相関エネルギー

Kohn-Sham 方程式のエネルギー固有値が

$$E(\rho) = T_S(\rho) + V(\rho) + W_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (4.2)$$

と表すことができる。その第一項  $T_S(\rho)$  は電子の運動エネルギーを記述し、第二項  $V(\rho)$  は電子-原子核間ポテンシャルを記述し、第三項  $W_H(\rho)$  は電子-電子間クーロン反発を記述し、そして第四項  $E_{XC}(\rho)$  は交換相関エネルギーに関するものである。更に、スピンと最も関係性の深い部分、そして結合に強く関わる項はその交換相関エネルギーの項である。Highest spin state における結合の理由は未だに不明であるが、交換相関エネルギーに関係していることが明らかである。しかし、それは電子の交換によるものか、それとも電子相関によるものかについてまだ不明であるため、本研究ではまず交換エネルギーと相関エネルギーについて解析を行った。対象は Highest spin state のアルカリ金属原子クラスターで計算規模は 2 量体から 10 量体までである。Highest spin state の特徴を突き止めるために、Lowest spin state の 2 量体から 10 量体までのクラスターも同時に計算し、比較対象として取り入れる。

### 4.3.1 交換エネルギー

交換相関エネルギーは更に交換エネルギーと相関エネルギーに分けることができる。

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (4.3)$$

$E_X(\rho)$  は交換エネルギーを表し、 $E_C(\rho)$  は相関エネルギーを表す。これらのエネルギーについて全て近似的な手法を持つため開発者によって、中身が異なることがある。ここでは B3P86 法の  $E_X(\rho)$  と  $E_C(\rho)$  を紹介する。

B3P86 の交換エネルギー汎関数は 1988 年に Becke によって開発されたもので、故にそれは B という名前になっている。3 とは 3 つの経験的パラメーターが含まれていることである。この交換エネルギー汎関数は式 4.4 で表す<sup>26)</sup>

$$E_X = E_X^{LDA} + \beta \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} d^3r \quad (4.4)$$

$E_X^{LDA}$  は局所密度近似による交換エネルギー、 $\beta$  は定数である。更に、 $x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$  である。

### 4.3.2 相関エネルギー

B3P86 の相関エネルギー汎関数は 1986 年に Perdew によって開発されたもので、故にそれは P86 という名前になっている。この相関エネルギー汎関数は式 4.5 で表す<sup>33)</sup>

$$E_C(\sigma) = \int d^3r n \epsilon_C(\sigma) + \int d^3r d^{-1} e^{-\Psi} C(n) |\nabla n|^2 / n^{4/3} \quad (4.5)$$

そこで

$$\Psi = 1.745 \tilde{f} \frac{C(\infty)}{C(n)} |\nabla n| n^{7/6} \quad (4.6)$$

$\epsilon_C(\sigma)$  は粒子あたりの相関エネルギー、 $\tilde{f}$  はカットオフパラメーターであり、ここは 0.11 の値を取る。 $\sigma$  はスピン密度を表し、アップスピンの電子密度とダウンスピンの電子密度となる。 $C(n)$  は Rasolt と Geldart による相関勾配係数である。

### 4.3.3 結合エネルギーへの寄与

前述の式を用い、アルカリ金属原子クラスターの交換エネルギーと相関エネルギーを計算し、結合エネルギーと比較した。Figure 4.10 は Li クラスターの 2 量体から 10 量体までの交換エネルギー、相関エネルギー、結合エネルギーを表す。本章におけるエネルギーの定義とは

$$E = (nE_{atom} - E_{cluster})/n \quad (4.7)$$

である。 $E$  は原子あたりの結合エネルギー、交換エネルギー、相関エネルギーのことを指す。 $E_{atom}$  は原子のエネルギー、 $E_{cluster}$  はクラスターのエネルギー、 $n$  は原子数である。基本的に 3 種類のエネルギーは原子数の増加とともに増加するので、その関係性を評価するために、総エネルギーではなく、原子あたりのエネルギーを評価対象とした。具体的な結合エネルギー、交換エネルギーと相関エネルギーは Appendix を参照する。

Figure 4.10(a) には Lowest spin state のクラスターのエネルギーが示されている。全てのエネルギーは原子数の増加とともに増加していることが分かる。交換エネルギーの増加傾向と結合エネルギー

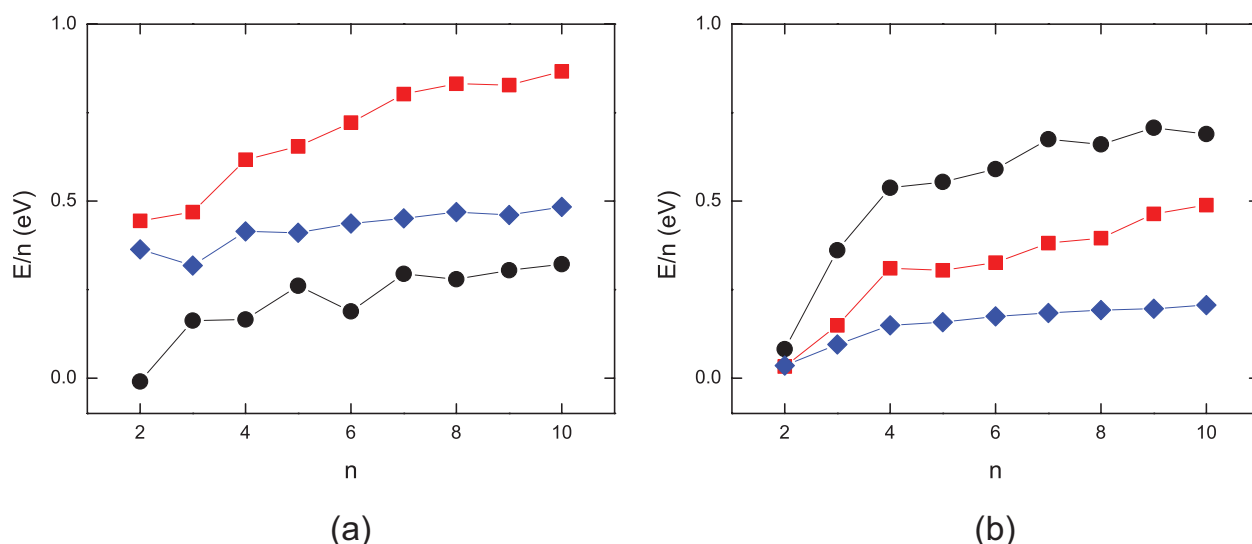


Figure 4.10 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $\text{Li}_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/6-311+G(3df). All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/6-311+G(3df).

ギ-の増加傾向を比較すると、2量体から3量体に転じると、交換エネルギーは急激に上昇しているのに対して、結合エネルギーはほとんど増加していないことが分かる。更に、5量体から6量体に転じると、交換エネルギーは減少しているのにも関わらず、結合エネルギーは増加し続けていることが分かる。全体的に2つのエネルギーが同じ増加傾向であるが、具体的な相関関係はあまり見られないことが分かる。ところで、相関エネルギーは僅かな増加しか表していないが、2量体から3量体へ転じる時のエネルギー減少と3量体から4量体へのエネルギー増加、更に8量体から9量体へのエネルギー減少は全て結合エネルギーと比例し、全く同じ動きが示されている。つまり、Lowest spin stateにおける結合エネルギーの増加は相関エネルギーと比例し、両者では強い相関を持つことが分かる。

Highest spin stateのエネルギーはFig4.10(b)で示されている。Lowest spin stateと異なって、交換エネルギーは相関エネルギーよりかなり高いことが分かる。交換エネルギー、相関エネルギーは共に結合エネルギーに比例して増加している。2量体から4量体までの増加傾向において、相関エネルギーは直線的な増加が見られるが、交換エネルギーと結合エネルギーは共に指数関数的な増加が見られた。7量体から8量体に転じても交換エネルギーの増加率が僅かに減少したが、相関エネルギーについて変わっていない。それに対して、結合エネルギーも増加率が減少しているため、結合エネルギーと交換エネルギーに強い相関を持つことが分かる。しかし、相関エネルギーも似たような動きを示すため、両者の間でも関係性が見られる。全体的に見ると、LiのHighest spin stateクラスターにおける交換エネルギーの値は相関エネルギーより大きく、結合に最も影響するエネルギー成分だと思われる。

Lowest spin state における  $\text{Na}_2$  量体から 10 量体のエネルギー変化は Fig4.11(a) に示されている。Li の Lowest spin state クラスターと異なって、交換エネルギーの値が非常に小さいことが分かる。4 量体までの交換エネルギー増加分は負の値を示すため、結合にプラスの寄与がしていないことが明らかである。相関エネルギーについて、2 量体から 3 量体へ転じる時のエネルギー減少、3 量体から 4 量体へ転じる時のエネルギー増加、8 量体から 9 量体へ転じる時のエネルギー減少、9 量体から 10 量体へ転じる時のエネルギー増加は全て同じ変化傾向が見られるため、両者の間では強い相関を持つことが分かる。しかし、5 量体における相関エネルギー減少に対して、結合エネルギーが増加しているため、相関エネルギー以外のエネルギー成分も結合に寄与していることが分かる。全体的に見ると、 $\text{Na}_2$  量体から 10 量体の Lowest spin state における結合エネルギーは相関エネルギーに強く関係していることが分かる。

Highest spin state について Fig4.11(b) で示されている。Li の場合とどのように、交換エネルギーの増加は相関エネルギーの増加より高くなっていることが分かる。そして、2 量体から 4 量体までの増加傾向において、相関エネルギーは直線的な増加が見られるが、交換エネルギーと結合エネルギーは共に指数関数的な増加が見られた。8 量体から 9 量体へ転じると、交換エネルギーの増加率が上昇しているのに対して、結合エネルギーも比例的に増加率を上げていくことがわかる。全体的にみると、相関エネルギーも結合エネルギーとほぼ同じ増加傾向にあるため、Highest spin state における結合は交換エネルギーと相関エネルギーの 2 方から寄与されていることが分かる。しかし、ピンポイント的に見ると、より交換エネルギーの変化に相関しているため、交換エネルギーは主要成分であることが分かった。

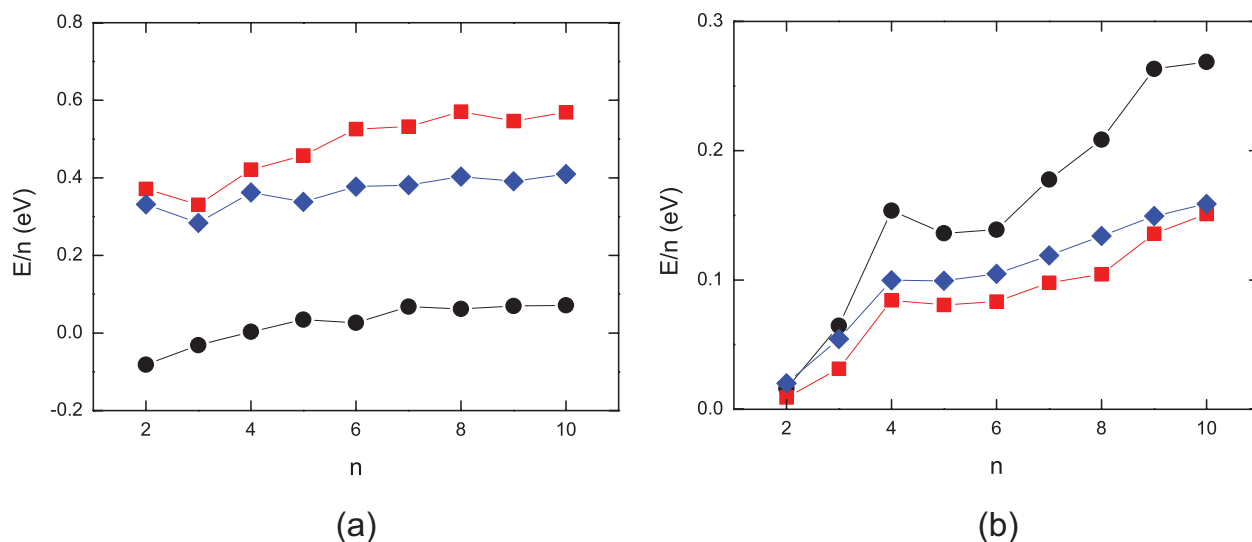


Figure 4.11 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $\text{Na}_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/6-311+G(3df). All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/6-311+G(3df).

K の Lowest spin state における 2 量体から 10 量体のエネルギー変化は Fig4.12(a) に示されている。Lowest spin state では Na と同様に交換エネルギーは 4 量体まででは負の値を持つため、結合に寄与することがないと思われる。相関エネルギーについて 2 量体から 4 量体まで結合エネルギーとの変化に一致し、ほとんど同じ動きが示されている。5 量体において、結合エネルギーは増加し続けているが、相関エネルギーは僅かな減少が見られ、その分交換エネルギーがプラスに転じることによって補われていると思われる。9 量体の結合エネルギー減少や 10 量体における結合エネルギーの増加は相関エネルギーと同一変化が示されているため、結合エネルギーと相関エネルギーは Lowest spin state において強い相関を持つと考えられる。5 量体以降の交換エネルギーがプラスに転じることによって結合に寄与し始めるが、全体的に相関エネルギーの寄与が強く、結合は相関エネルギーに依存することが分かる。

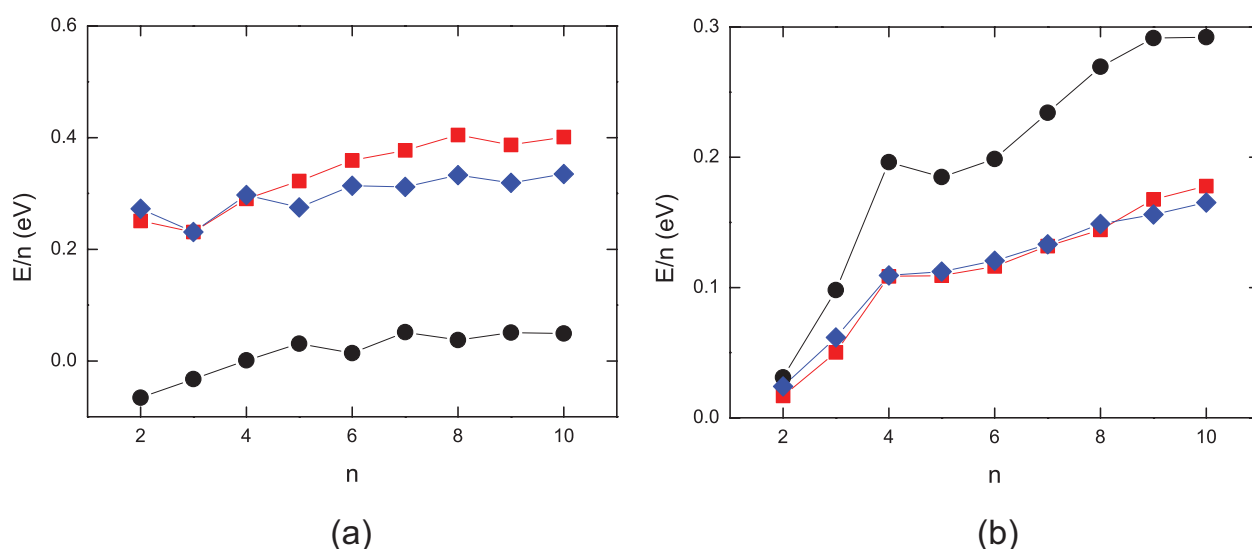


Figure 4.12 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $K_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/6-311+G(3df). All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/6-311+G(3df).

Highest spin state の場合は Fig4.12(b) に示されている。全体的に交換エネルギーは相関エネルギーより高いことが明らかである。相関エネルギーと結合エネルギーの値が非常に近いため、ここでは両者が重なって見えるが、相関関係について全く対応しているわけではない。2 量体から 4 量体への指数的な増加は交換エネルギーと結合エネルギーの 2 つに見られ、相関エネルギーでは直線的に増加することが分かる。8 量体から 10 量体へ転じる過程において、結合エネルギーは飽和していく傾向が見られる。交換エネルギーも同様な動きが見られるが、相関エネルギーについてあまり見られない。Li から Na に元素が重くなると交換エネルギーは減少していることが分かる。しかし、Na から K に変わると、交換エネルギーはまた増加していることが分かる。それによって、結合エネルギーにつ

いても同様な変化が見られる。

Figure 4.13(a) は Lowest spin state における Rb<sub>2</sub> 量体から 10 量体までのエネルギー変化を示す。Li、Na、K の場合と異なって、軽い元素の Lowest spin state クラスターでは 5 量体まで結合エネルギーと相関エネルギーの変化は非常によく一致しているのに対して、Rb の場合は逆に 5 量体から 10 量体までその 2 つのエネルギーの変化はよく一致している。2 量体から 4 量体まで変化の傾向は同じだが、結合エネルギーに対して、相関エネルギーの変化はより激しく見える。交換エネルギーについて負の値が見られないが、依然として相関エネルギーと比べて、小さい値を示している。結合エネルギーとの相関関係もあまり見られない。全体的に見ると、重い元素の Rb クラスターは Lowest spin state において、結合エネルギーと相関エネルギーは非常に強い相関を示し、交換エネルギーと結合エネルギー相関関係はあまり見られないことが分かった。

Highest spin state について、Fig 4.13(b) で示されているように、交換エネルギーは相関エネルギーより高いことは Rb クラスターの場合でも見られた。更に、7 量体におけるエネルギーの増加や、8 量体におけるエネルギーの減少は交換エネルギーと結合エネルギーでよく一致し、強い相関関係が見られる。しかし、相関エネルギーも全体的に結合エネルギーと同一変化を示すため、関係性が見られる。ピンポイントのエネルギー変化を調べると、交換エネルギーは支配的に結合エネルギーに寄与し、Highest spin state における結合は交換エネルギーによるものだと考えられる。元素が重くなることによって、Highest spin state における交換エネルギー、相関エネルギー、そして結合エネルギーは共に減少しているため、変化の傾向が見難くなっていることが分かる。

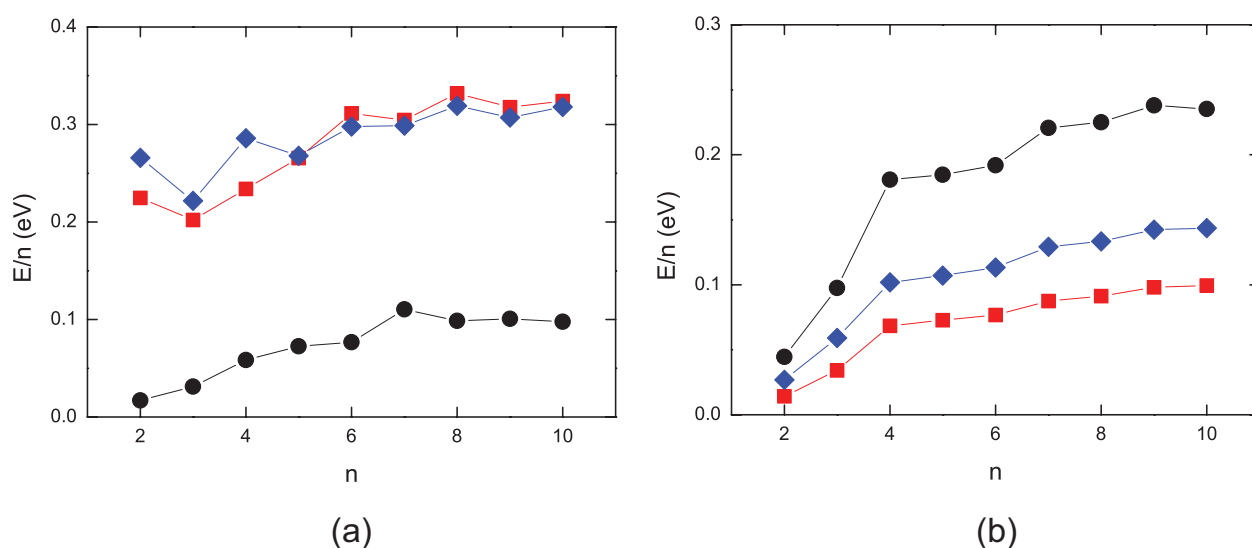


Figure 4.13 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for Rb<sub>n</sub> cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/Lan12dz. All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/Lan12dz.

Cs の Lowest spin state における 2 量体から 8 量体のエネルギー変化は Fig4.14(a) で示されている。Rb の場合と比べて、元素が重くなると結合エネルギーは相関エネルギーより低くなっていることが分かる。それは主に電子-電子間のクーロン反発の増加によるものである。Lowest spin state においては Li、Na、K、Rb と同様にクラスターサイズに依存した結合エネルギーの変化は相関エネルギーの変化とほぼ一致し、結合は主に相関エネルギーから寄与されていることが分かる。Fig4.14(b) では Highest spin state の場合を示す。相関エネルギーと比べて、交換エネルギーは Lowest spin state の場合より高くなっていることが分かる。電子-電子間のクーロン反発の増加と相関エネルギーの増加によって、結合エネルギーは交換エネルギーだけでなく、相関エネルギーにも依存していることが見られた。

Li から Cs までの全てのアルカリ金属原子クラスターにおいて、Lowest spin state において、結合は主に相関相互作用によって生じるものである。つまり相関エネルギーは結合エネルギーに寄与するエネルギー主成分であることが分かった。Lowest spin state では交換エネルギーは相関エネルギーより小さく、Li、Na、K の 4 量体以下では増加分は負の値を示し、結合に全く寄与しないことが分かる。それに対して、相関エネルギーは交換エネルギーの数倍から数十倍も高く、結合エネルギーに寄与していることが分かった。一方、Highest spin state では逆に交換エネルギーが相関エネルギーよりも高く、結合に強く寄与していることが分かった。しかし、元素が重くなると、交換エネルギーだけでなく、相関エネルギーも増加するので、2つのエネルギーが同時に結合に寄与し始めることが分かる。それによって、Cs は Rb より元素が重いのに、結合エネルギーが高くなっている原因となる。

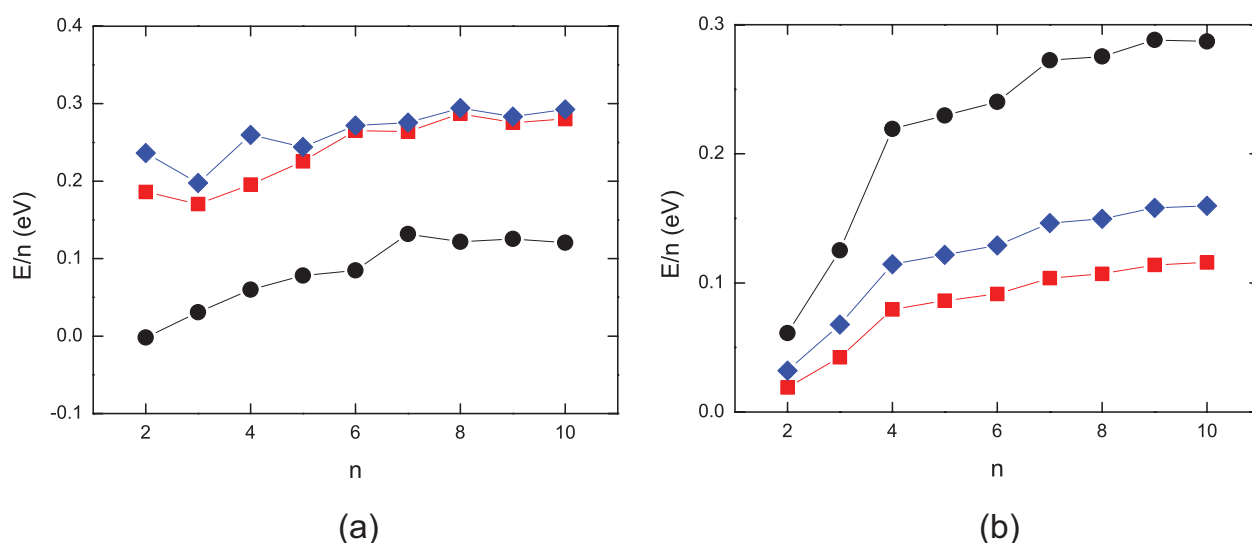


Figure 4.14 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for Cs<sub>n</sub> cluster (n=2–10). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/Lanl2dz. All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/Lanl2dz.

#### 4.4 スピン依存構造変化

**Lowest spin state** では原子数の増加とともに相関エネルギーが増加し、それによって結合エネルギーが増し、クラスターがより安定になる。**Highest spin state** では原子数の増加とともに交換エネルギーが増加し、それに依存して結合エネルギーが増加し、クラスターが安定になる。このような量子サイズ効果がスピunkラスターで現れ、サイズに依存して結合エネルギーが増加する原因が分かったが、スピン状態に依存して、構造が変化するメカニズムについて、これから述べる。**Lowest spin state** のクラスターは6量体まで平面構造を取り、7量体以上になると立体構造が現れる。それは平面構造の場合クーロン力による反発が立体構造と比べて少なく、クラスターがより安定になる。しかし、7量体以上になると、相関エネルギーからの寄与が大きくなり、立体構造の場合相関エネルギーが増すため、立体構造がより安定になる。**Highest spin state** の場合、結合の原因は交換エネルギーの増加であるため、交換エネルギーが増す方へ結合する傾向がある。立体構造の場合、電子軌道の overlap が平面構造より多いため、交換エネルギーが増し、結合がより強くなる。したがって、**Highest spin state** の場合は立体構造がより安定になる理由は立体構造における交換エネルギーの増加にある。

このような性質は  $\text{Li}_4$  量体を用いて説明する。Figure 4.15 には  $\text{Li}_4$  量体の構造を示す。その2面角を Fig 4.15(a) の  $\theta$  で示し、**Lowest spin state** における最適構造は菱型であるため、 $\theta = 180^\circ$  である。**Highest spin state** では立体構造の正四面体に変化するので、 $\theta = 71^\circ$  に変化する。この4量体において、スピンと構造の変化は最も典型的であり、今回は4量体を例にしてスピンと構造の相関関係を説明する。

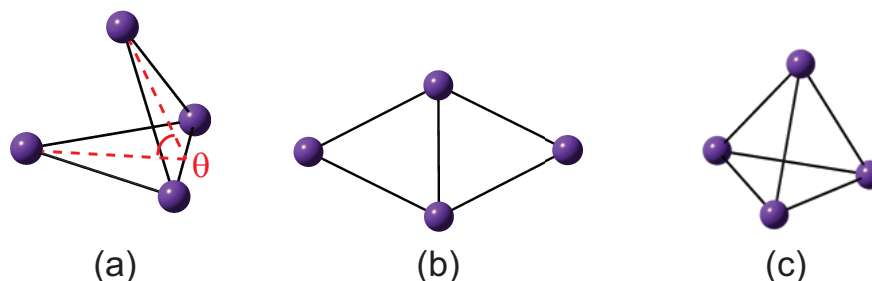


Figure 4.15 Structure of the  $\text{Li}_4$  cluster. (a) The  $\theta$  indicates the angle of dihedral in the  $\text{Li}_4$  cluster. (b) The optimized structure of  $\text{Li}_4$  in the lowest spin state. The angle of dihedral for this structure is 180 degrees. (c) The optimized structure of  $\text{Li}_4$  in the highest spin state. The angle of dihedral for this structure is 71 degrees.

**Lowest spin state** の場合、菱型が最も安定であるため、もし2面角の  $\theta$  を20度から180度まで変化させた時、クラスターのエネルギーは180度で最小値を取る。一方、**Highest spin state** の場合、正四面体は最も安定であるため、2面角の  $\theta$  を20度から180度まで変化させた時、71度の時にクラスターのエネルギーが最も低くなるはずである。更に2面角  $\theta$  を変化させた時のエネルギー成分を分析することによって、構造変化させるエネルギー成分が分かり、スピン依存構造変化の原因が分かる。ここではクラスターのトータルエネルギー成分を5つに分け、それぞれ原子核間反発、電子の運

動エネルギー、クーロン反発エネルギー、交換エネルギーと相関エネルギーである。それぞれ、 $E_N$ 、 $E_K$ 、 $E_C$ 、 $E_X$  と  $E_C$  で表し、クラスターのトータルエネルギーは

$$E_{sc} = E_N + E_K + E_C + E_X + E_C \quad (4.8)$$

であり。スピンから最も影響を受けるエネルギー成分は交換エネルギー  $E_X$  と相関エネルギー  $E_C$  であるため、この2つのエネルギー成分を引いた部分を

$$E_{NKC} = E_N + E_K + E_C \quad (4.9)$$

と表し、それに交換エネルギーや相関エネルギーを足した時のエネルギー変化を分析した。

まず交換エネルギーと相関エネルギーを除いた時のエネルギー変化を Fig4.16 に示した。Lowest spin state のクラスターエネルギーも Highest spin state のクラスターエネルギーも2面角の増加とともに減少し、クラスターは180度で安定になる。Lowest spin state と Highest spin state のエネルギー差について、Highest spin state の場合1つの電子が上の電子軌道に入っているため、エネルギーは Lowest spin state より高くなっている。Lowest spin state では180度で安定になることが分かるが、Highest spin state のクラスターは本来71度の正四面体で安定構造を示すはずであり、 $E_{NKC}$  だけではスピンに依存した構造変化が起こらないことになる。つまり、交換エネルギーと相関エネルギーはスピン-構造間相関の起因である。

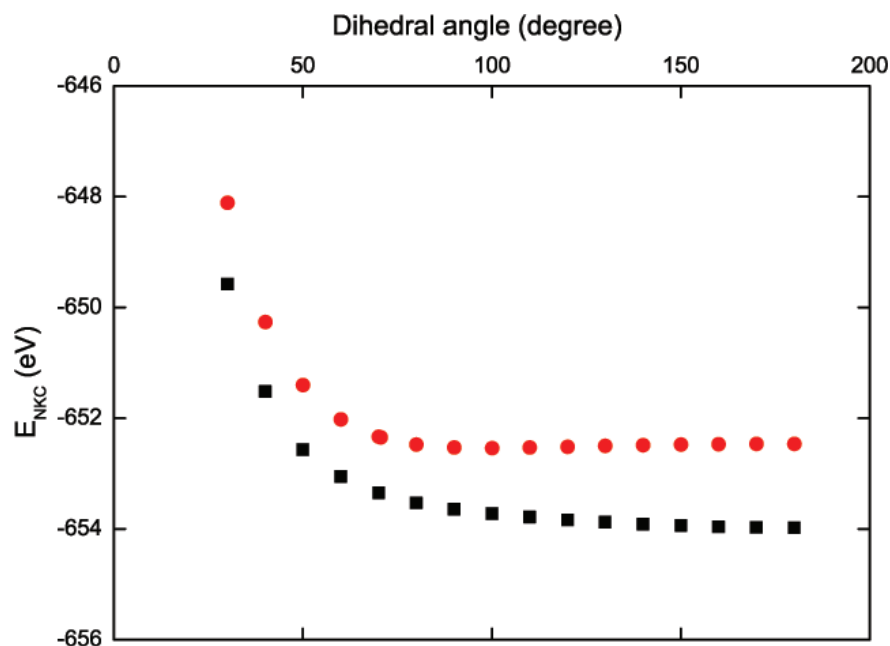


Figure 4.16 Energy distribution of  $\text{Li}_4$  cluster from tetrahedral structure (71 degrees) to rhombus structure (180 degrees). The energy  $E_{NKC}$  includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy and the classical coulomb repulsion energy. Units of all energies are eV. Black and red squares indicate the lowest spin and highest spin cluster, respectively. The angle of dihedral is from 20 degrees to 180 degrees.

次に、交換エネルギーを  $E_{NKC}$  に足し、その変化を Fig4.17 (a) に示した。Highest spin state のクラスターエネルギーは71度で最小値を取り、Lowest spin state のクラスターエネルギーも低く

なっていることが分かる。**Lowest spin state** では 71 度におけるエネルギー低下が見られず、依存として 180 度において最小値を取る。つまり、交換エネルギー成分を足すことによって、**Highest spin state** の安定構造は 180 度から 71 度に変形し、このスピン依存構造変化は主に交換エネルギーから起因していることが分かった。しかし、交換エネルギーを足すだけでは **Lowest spin state** と **Highest spin state** のクラスターのエネルギーが同程度であり、つまり結合エネルギーは同程度になるはずである。しかし、実際の場合、**Lowest spin state** のクラスターは **Highest spin state** より更に高い結合エネルギーを有する。それは恐らくまだ足していない相関エネルギー成分によるものと思われる。交換エネルギーの代わりに相関エネルギーだけを足すと、その変化は Fig4.17 (b) で示される。相関エネルギーの場合は交換エネルギーの場合と異なって、**Highest spin state** のクラスターエネルギーは 71 度で最小値を示さず、スピンによる構造変化が起こらない結果となった。しかし、**Highest spin state** のクラスターエネルギーと比べて、**Lowest spin state** のクラスターエネルギーが更に低下していることが分かり、その分 **Lowest spin state** の結合エネルギーが **Highest spin state** よりも高くなるので、相関エネルギー成分は **Lowest spin state** の結合強くすることができ、**Lowest spin state** による結合の起因となる。

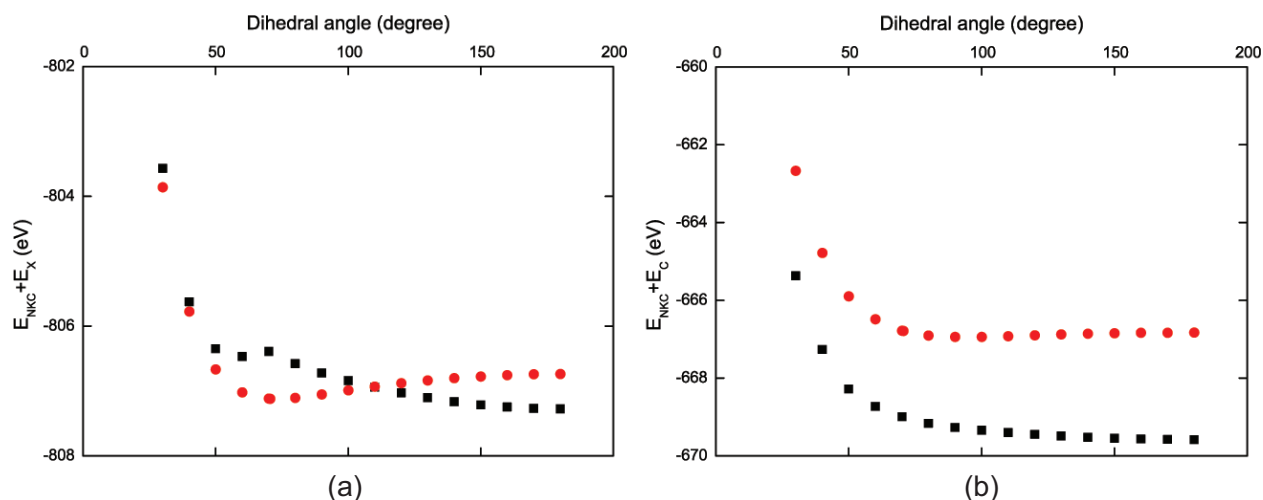


Figure 4.17 Energy distribution of Li<sub>4</sub> cluster from tetrahedral structure (71 degrees) to rhombus structure (180 degrees). (a) The energy includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy, the classical coulomb repulsion energy and the exchange energy.(b)The energy includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy, the classical coulomb repulsion energy and the correlation energy. Units of all energies are eV. Black and red squares indicate the lowest spin and highest spin cluster, respectively. The angle of dihedral is from 20 degree to 180 degrees.

全てのエネルギー成分を足すと Fig4.18 のようになる。**Lowest spin state** において、180 度でクラスターエネルギーが最小値を取る。**Highest spin state** において、71 度でクラスターエネルギーが最小値を取る。**Lowest spin state** の最小値は **Highest spin state** の最小値も更に低くなり、つまり **Lowest spin state** の結合エネルギーは **Highest spin state** よりも高いことになる。

このようにスピクラスターにおけるスピン-構造相関を持つ原因は交換エネルギー成分から起因する。Lowest spin state のクラスターは6量体以下において、クーロン反発が小さいため、平面構造を取る。しかし、スピン状態が上昇し、highest spin state に転じると結合は交換エネルギーから寄与されているため、立体構造の方が電子の overlap がより強くなり、クーロン反発が強くなるが、それに上回って、交換エネルギーが支配的であり、スピクラスターの構造が立体で安定になる。このような交換エネルギーの増加は立体構造へ転じることによって生じたものであり、つまり電子軌道の overlap 変化から起因していると思われる。しかし、Pauli の排他原理によって全ての最外殻電子が同一電子軌道に入ることができず、よりエネルギーの高い電子軌道に入ることになる。そうすると、2量体の場合では更に上の反結合軌道に入り、クラスターの結合が不可能になる。一方、交換エネルギーの増加で結合が可能になることが分かったため、その交換エネルギーを増加させる原因を更に調べる必要がある。それは電子軌道の変化に起因すると思われる。

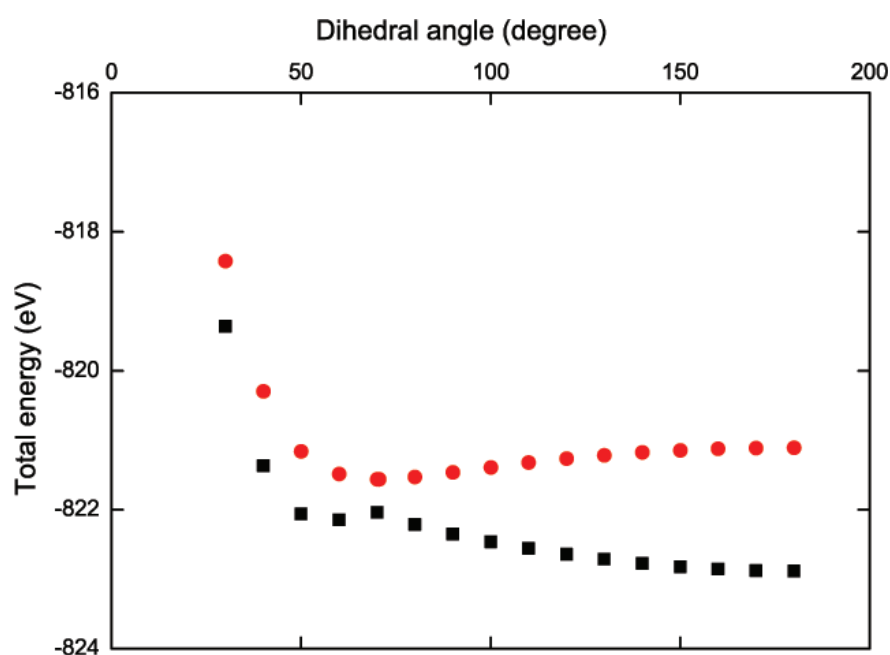


Figure 4.18 Energy distribution of  $\text{Li}_4$  cluster from tetrahedral structure (71 degrees) to rhombus structure (180 degrees). The energy includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy, the classical coulomb repulsion energy, the exchange energy and the correlation energy. Units of all energies are eV. Black and red squares indicate the lowest spin and highest spin cluster, respectively. The angle of dihedral is from 20 degrees to 180 degrees.

## 4.5 分子軌道

交換エネルギーや相関エネルギーの増加は Highest spin state における結合の原因であり、Lowest spin state のクラスターがより安定になる理由である。しかし、交換エネルギーと相関エネルギー変化の根本的な原因は電子の動きに起因する。つまり分子軌道に何らかの変化が起き、それによって交換エネルギーと相関エネルギーが増加していると思われる。

#### 4.5.1 Li<sub>2</sub> 量体の分子軌道

Lowest spin state の Li<sub>2</sub> 量体の分子軌道は Fig4.19(a) に示す。Lowest spin state の場合、左右の原子の最外殻電子はそれぞれアップスピンとダウンスピンを有するため、結合した後形成された  $2\sigma$  タイプ結合性分子軌道に入り、クラスターの結合が生じる。 $2\sigma$  タイプ結合性分子軌道の形は赤い分布で示され、2つの球型の  $2s$  タイプ原子軌道から結合されることが分かる。

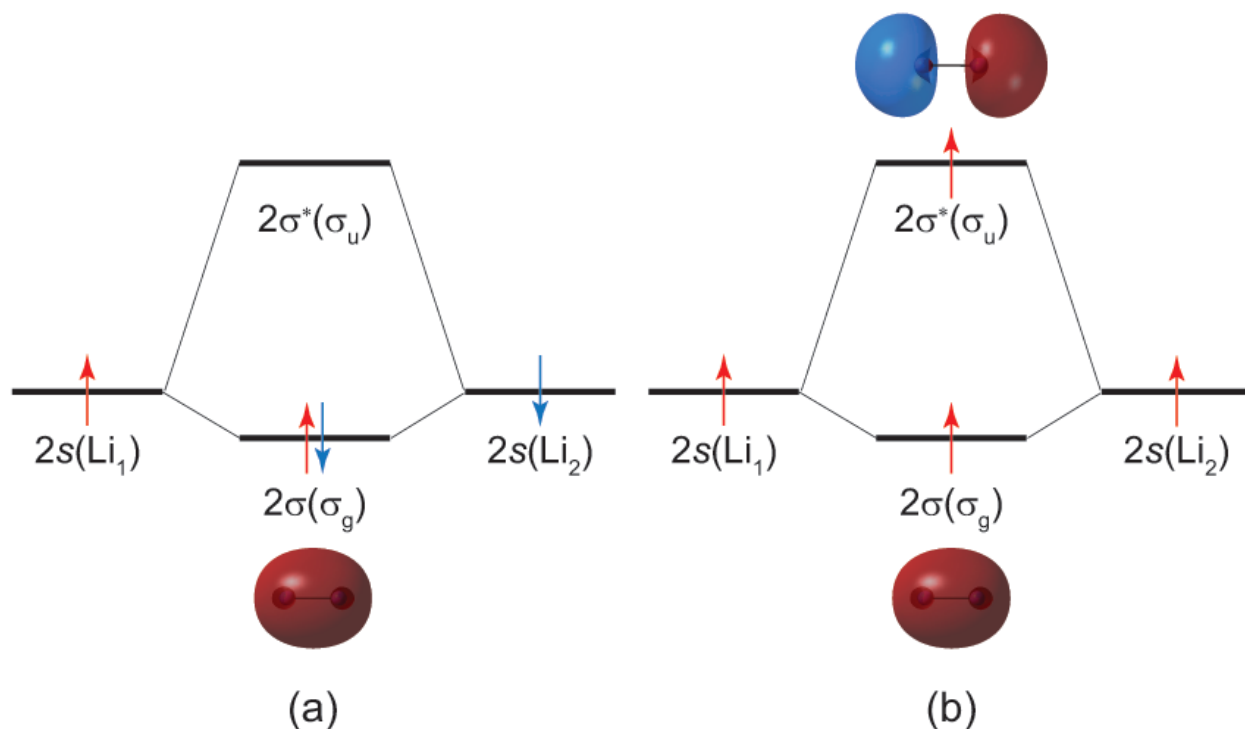


Figure 4.19 Molecular orbitals of a Li dimer. The  $2s(\text{Li}_1)$  indicates the  $2s$ -orbital of one Li atom in the Li dimer. The  $2s(\text{Li}_2)$  indicates the  $2s$ -orbital of the other Li atom in the Li dimer. The  $2\sigma$  indicates the  $\sigma$ -bonding molecular orbital of Li dimer generated from two  $2s$ -type atomic orbitals. The  $2\sigma^*$  indicates the anti-bonding molecular orbital of Li dimer generated from two  $2s$ -type atomic orbitals. (a) The case of Li dimer in the lowest spin state. (b) The case of Li dimer in the highest spin state

一方、Fig4.19(b) に Highest spin state の場合を示す。Highest spin state の場合、クラスターを構成する2つの原子の最外殻電子は共にアップスピンであるため、Pauliの排他原理によって同一分子軌道に入ることができず、つまり  $2\sigma$  タイプ結合性分子軌道に1つの電子が入り、もう1つの電子はその上の  $2\sigma^*$  タイプ反結合性分子軌道に入る。 $2\sigma$  タイプ結合性分子軌道の場合は2つの原子軌道から合成され、原子の間では原子軌道の overlap が生じ、結合が現れる。しかし、 $2\sigma^*$  タイプ反結合性分子軌道では Fig4.19(b) に示される。左にネガティブの部分が青色で示され、右にポジティブの部分が赤色で示される。2つの原子の間では原子軌道の overlap が生じず、結合不可能である。

このような簡単な検討では Highest spin state における2量体は結合不可能という結果に至る。しかし、実際の場合交換エネルギーの増加によって結合が生じるため、少なくとも  $2\sigma^*$  タイプ反結合性

分子軌道に変化が生じ、それによって、結合性に転じてしまうことが考えられる。そのような現象は混成軌道によって説明される。

## 4.5.2 混成軌道

混成軌道の概念は Linus Carl Pauling によって提唱され、最初はメタン分子構造の説明に用いられた。単純な化学系の説明によく用いられる方法であり、現在では有機化合物の構造を説明するのにもよく用いられている。混成軌道と分子構造の関係性が密接であり、分子軌道の混成比によって分子構造が異なることがよくある。アルカリ金属原子スピントラスターの場合は主に  $s$  タイプ軌道と  $p$  タイプ軌道の混成になるので、ここで  $sp$  混成軌道について説明する。

### 4.5.2.1 $sp$ 混成軌道

1つの  $s$  タイプ原子軌道と 1つの  $p$  タイプ原子軌道がお互いに重ねあわせて作り上げたのが  $sp$  混成軌道である。2つの原子軌道からの混成は2つの混成軌道を生み出す。2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の混成は式 4.11 で示す。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x}) \quad (4.10)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x}) \quad (4.11)$$

$sp$  混成軌道は2つの軌道成分によって構成され、それぞれ  $2s$  タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の和と  $2s$  タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の差である。 $2s$  タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道から  $sp$  混成軌道を作る場合のイメージは Fig4.20 で示す。

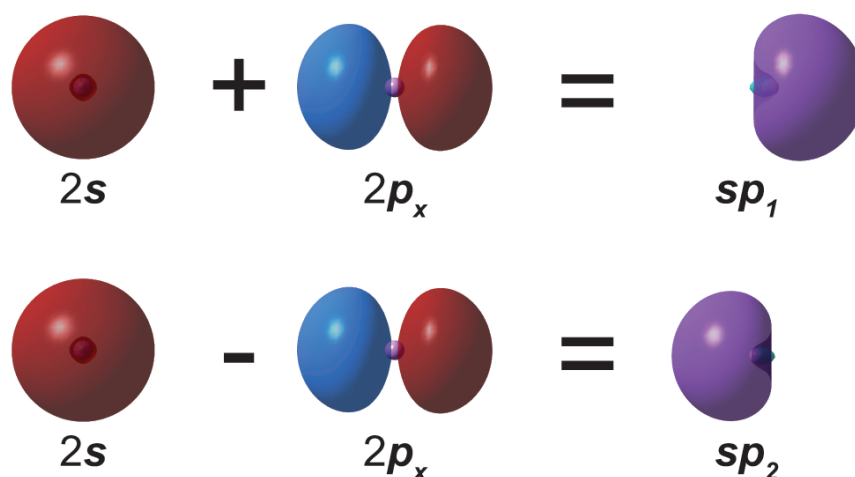


Figure 4.20  $sp$  hybridization from the  $2s$  orbitals and the  $2p_x$  orbitals. The red images indicate positive parts of the  $2p$  type orbitals. The blue images indicate negative parts of the  $2p$  type orbitals. The purple images indicate positive parts of the  $sp$  hybrid orbitals. The aqua images indicate negative parts of the  $sp$  hybrid orbitals.

このような  $sp$  混成軌道の出現によって、本来  $s$  軌道と  $p_x$  軌道にバラバラに入る電子は異なる2つの  $sp$  混成軌道に入ることになり、エネルギーが全体的に低くなり、結合が現れる。更に  $p_x$  軌道から

$sp$  混成軌道に転じると分子軌道の overlap が増加し、交換エネルギーや相関エネルギーが増加すると考えられる。

#### 4.5.2.2 $sp^2$ 混成軌道

1つの  $s$  タイプ原子軌道と 2つの  $p$  タイプ原子軌道がお互いに重ねあわせて作り上げたのが  $sp^2$  混成軌道である。3つの原子軌道からは3つの混成軌道が生成される。1つの  $s$  軌道成分に対して2つの  $p$  軌道成分が加えられるので  $sp^2$  と呼ばれる。2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の混成は式 4.14 で示す。

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} + \sqrt{2}\psi_{2p_x}) \quad (4.12)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y}) \quad (4.13)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{3}{2}}\psi_{2p_y}) \quad (4.14)$$

$sp^2$  混成軌道は3つの軌道成分によって構成されるため3つの混成軌道成分が含まれる。それぞれ2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の和、2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の差に  $2p_y$  タイプ軌道を加えたもの、そして、2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の差に  $2p_y$  タイプ軌道を引いたものである。2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道から  $sp^2$  混成軌道を作る場合のイメージは Fig4.21 で示す。

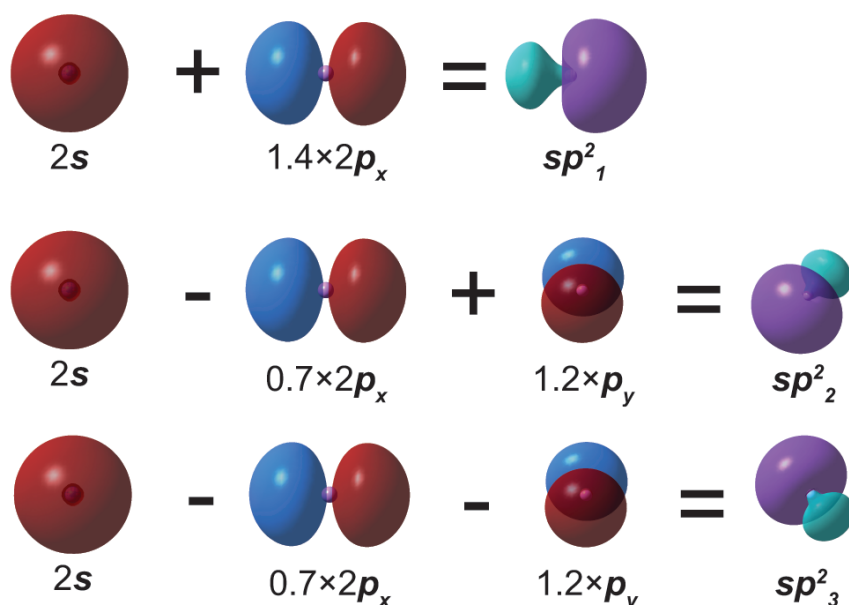


Figure 4.21  $sp^2$  hybridization from the 2s orbitals and the  $2p_x$  orbitals. The red images indicate positive parts of the  $2p$  type orbitals. The blue images indicate negative parts of the  $2p$  type orbitals. The purple images indicate positive parts of the  $sp$  hybrid orbitals. The aqua images indicate negative parts of the  $sp$  hybrid orbitals.

$sp$  混成軌道と比べて、1つの軌道成分が増えた上で分子軌道の空間広がり更に増えていることが分かる。それによって3つの同じスピンを持つ電子が  $sp^3$  混成軌道に入ることができ、1つ  $s$  軌道に2

つ  $p$  軌道に配置するよりエネルギーが低下し、より安定になる。分子軌道の空間広がりが増加に繋がり、それによって交換エネルギーと相関エネルギーが増加すると考えられる。

#### 4.5.2.3 $sp^3$ 混成軌道

1つの  $s$  タイプ原子軌道と 3つの  $p$  タイプ原子軌道がお互いに重ねあわせて作り上げたのが  $sp^3$  混成軌道である。4つの原子軌道からは4つの混成軌道が生成される。1つの  $s$  軌道成分に対して3つの  $p$  軌道成分が加えられるので  $sp^3$  と呼ばれる。2s タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道の混成は式 4.18 で示す。

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \quad (4.15)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \quad (4.16)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \quad (4.17)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \quad (4.18)$$

$sp^2$  混成軌道は4つの軌道成分によって構成されるため3つの混成軌道成分が含まれる。 $\psi_1$  のように、まずは全ての原子軌道の和である。 $\psi_2$  は  $2s$  軌道と  $2p_x$  軌道の和に  $2p_y$  軌道と  $2p_z$  軌道の成分を引いた値になる。 $\psi_3$  は  $2s$  軌道と  $2p_x$  軌道の差及び  $2p_y$  軌道と  $2p_z$  軌道の差を足したものになる。 $\psi_4$  は  $2s$  軌道と  $2p_z$  軌道の和に  $2p_x$  と  $2p_y$  軌道成分を引いたものになる。 $2s$  タイプ軌道と  $2p_x$  タイプ軌道から  $sp^2$  混成軌道を作る場合のイメージは Fig4.22 で示す。

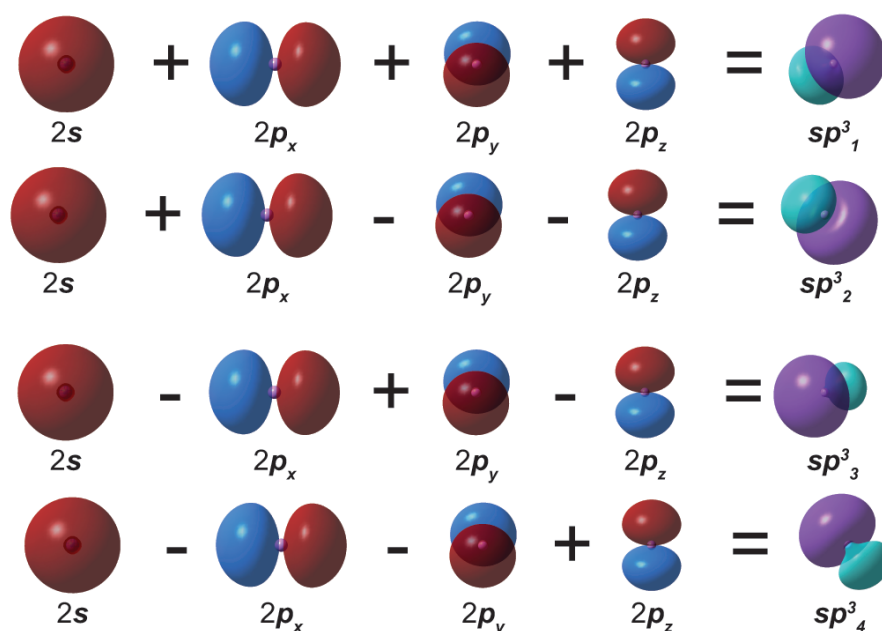


Figure 4.22  $sp^3$  hybridization from the  $2s$  orbitals and the  $2p_x$  orbitals. The red images indicate positive parts of the  $2p$  type orbitals. The blue images indicate negative parts of the  $2p$  type orbitals. The purple images indicate positive parts of the  $sp$  hybrid orbitals. The aqua images indicate negative parts of the  $sp$  hybrid orbitals.

このように、混成軌道の出現によってクラスターが一層安定になることができ、更に本来結合不可能な場合においても混成軌道によって結合が可能になることがある。

#### 4.5.2.4 Li<sub>4</sub> 量体における混成軌道

アルカリ金属原子スピクラスターでは Highest spin state において結合が不可能と思われてきたが、エネルギー成分を調べることによって、交換相関エネルギーの増加が見つかり、その原因について我々は軌道の混成だと考え、これから Li<sub>4</sub> 量体を例にして分析する。混成軌道を調べる方法として HF 波動関数の結合成分を調べ、更に分子軌道を展開することによって原子軌道成分を調べ、その結合成分を調べることによって軌道混成が生じているかどうかを調べる。Highest spin state の Li<sub>4</sub> 量体の結合に最も関係性の高い分子軌道は最高被占分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) とその 1 つ下の HOMO-1 軌道である。Highest spin state の Li<sub>4</sub> 量体の HOMO 軌道は 3 つ縮退されている分子軌道であり、分子軌道の形は Fig4.23 で示されている。

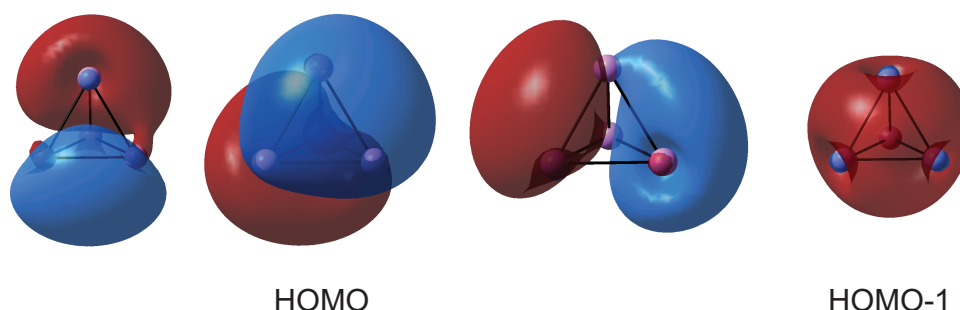


Figure 4.23 HOMO and HOMO-1 orbitals of the Li<sub>4</sub> cluster in the highest spin state. The red images indicate positive parts of the molecular orbitals. The blue images indicate negative parts of the molecular orbitals.

HOMO 軌道は形からみると  $\pi$  結合のような結合が現れていることが分かる。HOMO-1 軌道はほとんど  $\sigma$  結合であると思われる。実際の結合成分は 4 つ見つかっており、以下ようになる。

$$BD_1 = 0.71Li_1(sp^{1.50}) + 0.71Li_3(sp^{1.50}) \quad (4.19)$$

$$BD_2 = 0.71Li_1(sp^{1.50}) + 0.71Li_4(sp^{1.50}) \quad (4.20)$$

$$BD_3 = 0.71Li_2(sp^{1.50}) + 0.71Li_3(sp^{1.50}) \quad (4.21)$$

$$BD_4 = 0.71Li_2(sp^{1.50}) + 0.71Li_4(sp^{1.50}) \quad (4.22)$$

HOMO 軌道と HOMO-1 軌道はこの 4 つの結合成分によって形成される。Fig4.23 の左にある HOMO 軌道のポジティブ部分は  $0.57BD_3$  と  $0.01BD_4$  によって構成される。そのネガティブの部分は  $-0.57BD_2$  と  $-0.01BD_1$  によって構成される。真ん中の HOMO 軌道のポジティブの部分は  $0.27BD_1$  と  $0.32BD_3$  によって構成され、ネガティブの部分は  $-0.32BD_2$  と  $-0.27BD_4$  によって構成される。右にある HOMO 軌道は同じく 4 つの成分によって構成され、ポジティブの部分は  $0.61BD_1$  と  $0.13BD_2$  であり、ネガティブの部分は  $-0.61BD_4$  と  $-0.13BD_3$  である。HOMO-1 軌道はご覧の通り全てポジティブの成分によって構成され、それは  $0.47BD_1$ 、 $0.47BD_2$ 、 $0.47BD_3$  と  $0.47BD_4$  である。Highest spin state で

はこのような全ての結合成分には  $sp$  混成軌道が見られ、 $s$  と  $p$  の混成比は 1 対 1.5 となる。混成軌道によって生成される構造は対称構造が多く、 $\text{Li}_4$  量体の場合も正四面体であり、対称構造である。**Highest spin state** ではより大きいクラスターもこの正四面体を単位セルとして構成されるので、この 4 つの結合成分が単位結合成分であることが今回の研究で初めて分かった。

このような混成軌道は **Highest spin state** における特徴であり、スピン状態の増加によって電子がより高い分子軌道を占有するが、単純に上の分子軌道を占有すると全体のエネルギーが上昇し、クラスターが不安定になる。このような混成軌道を構成することによって、縮退された 3 つの分子軌道に 3 つ同じスピンを持つ電子が入ることができる。そして縮退されているためエネルギーが同じであり、全体的に見るとエネルギーが混成が起こる前より低くなっているためクラスターが安定になる。縮退された分子軌道に入るため軌道の **overlap** が非縮退の場合と比べて大きくなり、交換エネルギーが増加し、その分結合エネルギーが生じ、結合が可能になる。

**Lowest spin state** ではスピンが異なる 2 つの電子が  $\sigma$  結合軌道に入ることができ、より高いエネルギーを有する軌道と混成する必要がなく、このような軌道混成が現れない。我々は **Lowest spin state** の  $\text{Li}_4$  量体に対しても同じ手法を用い結合成分を調べた。

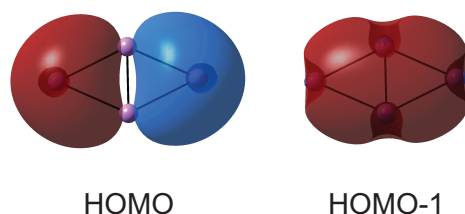


Figure 4.24 HOMO and HOMO-1 orbitals of the  $\text{Li}_4$  cluster in the lowest spin state. The red images indicate positive parts of the molecular orbitals. The blue images indicate negative parts of the molecular orbitals.

Figure 4.24 に **Lowest spin state** の HOMO 軌道と HOMO-1 軌道を示す。**Lowest spin state** の場合最外殻電子アップスピンとダウンスピンを有する電子は同一分子軌道に入ることができ、結合に寄与する分子軌道は 2 つになる。結合成分は

$$BD_1 = 0.61Li_1(sp^{0.92}) + 0.79Li_3(sp^{0.01}) \quad (4.23)$$

$$BD_2 = 0.79Li_2(sp^{0.01}) + 0.61Li_4(sp^{0.92}) \quad (4.24)$$

となる。HOMO 軌道のポジティブの部分は  $0.60BD_2$  によって構成され、ネガティブの部分は  $-0.60BD_1$  によって構成される。HOMO-1 軌道は全てポジティブであり、 $0.60BD_1$  と  $0.60BD_2$  によって構成される。HOMO 軌道は  $\pi$  結合タイプであり、HOMO-1 軌道は  $\sigma$  結合タイプとなる。**Lowest spin state** の場合において、軌道の混成はほとんど現れないことが分かる。したがって、混成軌道は **Highest spin state** の特徴であり、それによって結合が生じていると考えられる。

## 5 実証実験に向けて

### 5.1 2体反応による自己組織化

このようなスピクラスタは新規物性の観点から見ても新規デバイスの観点から見ても非常に魅力的であり、基礎物性の研究に非常に重要だと思われる。しかし、孤立系のスピクラスタの生成は非常に困難であり、我々は Rb 原子の自己組織化によりクラスター生成を目指している。自己組織化の場合において主に温度と気圧が形成プロセスに影響している。基板上におけるクラスター形成は主に 2 体衝突によるものだと思われ、そのプロセスは Fig5.1 で表す。

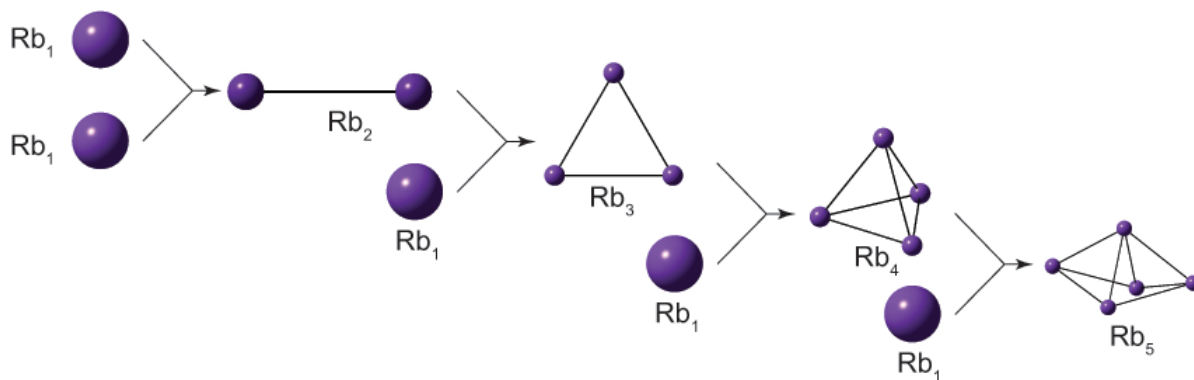


Figure 5.1 Sketch of Rb two-body collision process from Rb atoms to the Rb<sub>5</sub> cluster in the highest spin state.

本研究は熱平衡状態のクラスター生成を考えているため、衝突時の運動エネルギー変化は考慮されず 2 体反応の可能性のみ議論する。主に Gibbs 自由エネルギーを計算することによって形成可能性が分かる。

#### 5.1.1 Gibbs 自由エネルギー

Gibbs 自由エネルギーは熱力学における状態量の 1 つである。自発的な化学反応の方向を判断するのによく用いられる。本研究における Gibbs 自由エネルギーは式 5.1 のように定義する。

$$G = H - TS = U + RT - TS \quad (5.1)$$

G は Gibbs 自由エネルギーであり、H は系のエンタルピーである。T は絶対温度を示し、S はエントロピーである。R は理想気体定数であり、 $8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  である。U はクラスターの内部エネルギーであり、式 5.2 で示される。

$$U = E_{el} + E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} \quad (5.2)$$

$E_{el}$  は電子のエネルギー、先ほどの最適構造におけるエネルギー固有値計算によって算出される。 $E_{trans}$ 、 $E_{rot}$  と  $E_{vib}$  は振動解析によって算出される。分子振動はポテンシャル面の曲率に依存し、並進 ( $E_{trans}$ )、回転 ( $E_{rot}$ ) 及び振動運動 ( $E_{vib}$ ) はそれぞれのエネルギー準位を有する。そのエネルギー

準位に基づき、分配関数  $Q$  が定義される。分配関数  $Q$  と内部エネルギー  $U$  の関係は式 5.3 に示される。

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad (5.3)$$

$k_B$  はボルツマン定数であり、 $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  である。エントロピー  $S$  と分配関数  $Q$  の関係は式 5.4 で示される。

$$S = \frac{\partial k_B T \ln Q}{\partial T} \quad (5.4)$$

更に分配関数  $Q$  は電子分配関数  $Q_{el}$ 、並進分配関数  $Q_{trans}$ 、回転分配関数  $Q_{rot}$  と振動分配関数  $Q_{vib}$  によって構成され、式 5.5 で表す。

$$Q = Q_{el} \times Q_{trans} \times Q_{rot} \times Q_{vib} \quad (5.5)$$

そしてエントロピー  $S$  も同様に電子エントロピー  $S_{el}$ 、並進エントロピー  $S_{trans}$ 、回転エントロピー  $S_{rot}$  と振動エントロピー  $S_{vib}$  よして表すことができ、その関係は式 5.6 で表す。

$$S = S_{el} + S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} \quad (5.6)$$

$n$  量体の自発的クラスター形成について式 5.7 によって判断できる。

$$\Delta G = G_n - (G_{n-1} + G_1) \quad (5.7)$$

Gibbs 自由エネルギーの変化を  $\Delta G$  として表し、 $G_n$  は  $n$  量体の Gibbs 自由エネルギーを表し、 $G_{n-1}$  は  $n-1$  量体の Gibbs 自由エネルギーを表す。 $G_1$  は原子 1 つの Gibbs 自由エネルギーである。もし  $\Delta G$  は 0 より小さい場合は  $n$  量体が自発的に形成される。一方、もし  $\Delta G$  は 0 より大きい場合だと  $n$  量体は自発的に形成されず、解離してしまう。

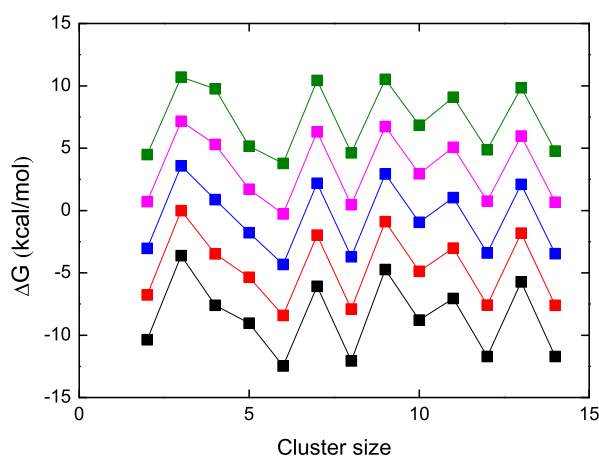


Figure 5.2 Gibbs free energy differences between  $Rb_n$  and the sum of  $Rb_{n-1}$  and  $Rb_1$  ( $n=2-14$ ) in the lowest spin state. Black, red, blue, pink, green squares indicate  $\Delta G$  at 10  $\mu$ K, 50 K, 100 K, 150 K and 200 K, respectively.

まず **Lowest spin state** においてこのような 2 体反応の Gibbs 自由エネルギーの変化  $\Delta G$  を Fig5.2 に表す。温度が上昇することによって、 $\Delta G$  が全体的に正の方へシフトされる様子が分かる。**Lowest spin state** では 150 K 以上になるとほとんどのクラスターサイズにおける  $\Delta G$  が正に転ずるので、クラスターの生成が難しくなる。それぞれ正に転ずるポイントとして、2 量体は 140 K、3 量体は 50 K、4 量体は 89 K、5 量体は 126 K、6 量体は 154 K、7 量体は 74 K、8 量体は 145 K、9 量体は 62 K、10 量体は 112 K、11 量体は 87 K、12 量体は 141 K、13 量体は 74 K、そして 14 量体は 142 K である。この中最も高いのが 6 量体の 154 K であり、温度に対する制限が最も少なく、最も生成されやすいクラスターとなる。更に原子数が奇数のクラスターと比べて、偶数個原子のクラスターの  $\Delta G$  がより低いので、偶数個原子のクラスターがより生成されやすいことが分かった。その理由としては偶数個原子の場合スピン状態が完全に 0 であり、磁気モーメントが現れず、奇数の場合と比べて全ての電子がペアであり、最も安定である。

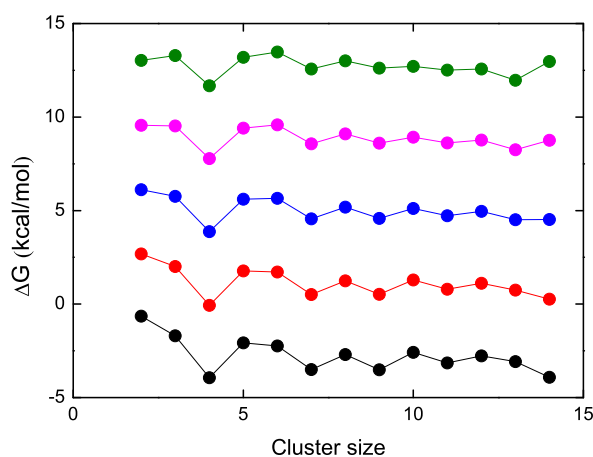


Figure 5.3 Gibbs free energy differences between  $Rb_n$  and the sum of  $Rb_{n-1}$  and  $Rb_1$  ( $n=2-14$ ) in the highest spin state. Black, red, blue, pink, green squares indicate  $\Delta G$  at 10  $\mu$ K, 50 K, 100 K, 150 K and 200 K, respectively.

**Highest spin state** の場合は Fig5.3 に示されている。**Lowest spin state** の場合と同様に温度が上昇すると共に  $\Delta G$  が全体的に正の方へシフトしている。**Highest spin state** の場合は温度に対する制限がより厳しくなり、50 K 以上になるとほとんどのクラスターサイズにおける  $\Delta G$  が正の値となり、クラスター生成が難しくなる。各クラスターサイズにおける  $\Delta G$  が正に転ずるポイントとして、2 量体は 10 K、3 量体は 23 K、4 量体は 51 K、5 量体は 27 K、6 量体は 28 K、7 量体は 44 K、8 量体は 34 K、9 量体は 44 K、10 量体は 33 K、11 量体は 40 K、12 量体は 36 K、13 量体は 40 K、そして 14 量体は 47 K である。この中に最も高いのが 4 量体の 51 K である。つまり **Highest spin state** において最も生成されやすいのが 4 量体である。そして、偶数個原子のクラスターと比べて、奇数個原子のクラスターの  $\Delta G$  がより低いので、奇数個原子のクラスターがより生成されやすいと思われる。その理由として、混成軌道により多くの電子が入っている場合が分子軌道間の overlap が多く生じ、クラスターがより安定になる。

### 5.1.2 生成可能なスピクラスタの種類と個数

2体反応によるスピクラスタ生成ではその反応確率を計算することによって具体的な温度におけるクラスタの種類と個数を計算することができる。形成確率は

$$K_n = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (5.8)$$

と表し、 $\Delta G$  は前述した Gibbs 自由エネルギーの差であり、 $R$  は理想気体係数、 $T$  は絶対温度を表す。そうすると  $n$  量体のクラスタ個数は

$$N_n = N_{atom} K_2 K_3 K_4 \dots K_n (1 - K_{n+1} K_{n+2} \dots K_{14}) \quad (5.9)$$

と表すことができる。 $N_n$  は  $n$  量体の個数、 $N_{atom}$  は初期原子数、 $K_n$  は  $n$  量体における生成確率であり、 $n=2-14$  である。

#### 5.1.2.1 Lowest spin state クラスタ生成

Lowest spin state 状態のクラスタを生成するのに、初期原子数を  $10^6$  個から  $10^{12}$  まで変化させて、クラスタ個数と温度依存性について調べた。

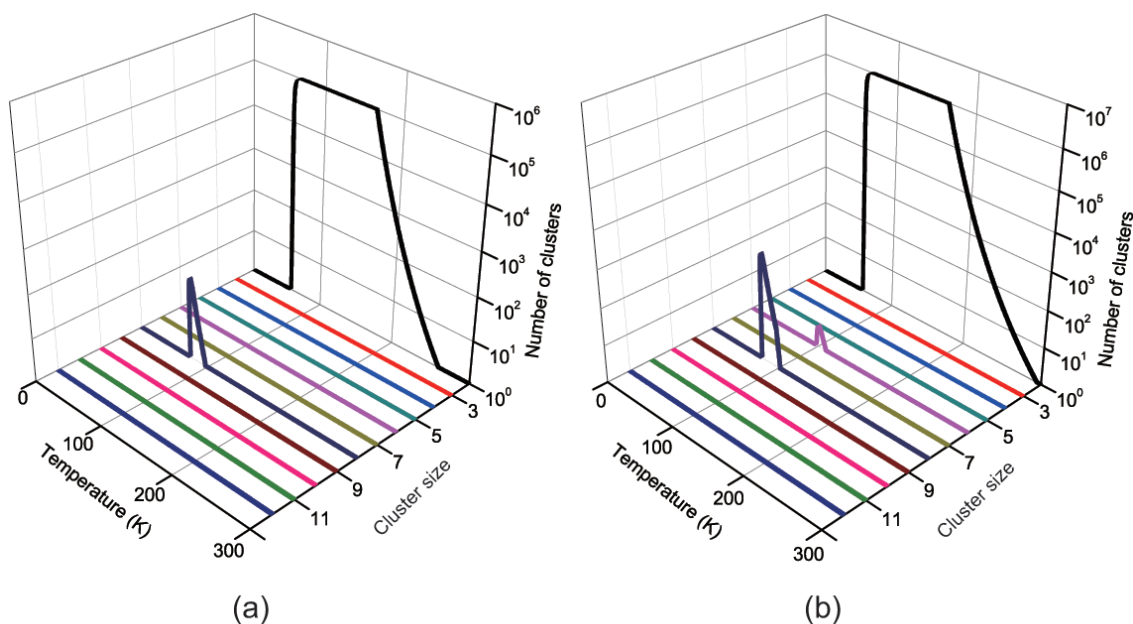


Figure 5.4 Lowest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^6$ . (b) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^7$ .

今回は2量体から12量体のクラスタのみを議論し、それ以上のサイズを有するクラスタの生成確率や個数について議論しない。Figure 5.4 は初期原子数が  $10^6$  個と  $10^7$  個の場合を示す。

初期原子数は  $10^6$  個のクラスタ個数は Fig 5.4(a) で示されている。この時、2量体と8量体だけ生成することができる。2量体は105 Kから166 Kの間では生成個数のピーク値が現れ、 $10^5$  個である。8量体について77 Kでピーク値を持ち、76 個である。Figure 5.4(b) に初期原子数が  $10^7$  個に増やした時の個数が示されている。 $10^7$  個まで増やすと6量体が新たに出現し、99 Kにおいてピーク値

の3個を示す。2量体と8量体のピーク値も初期原子数の増加と共に増加し、それぞれ $10^6$ 個と766個になった。

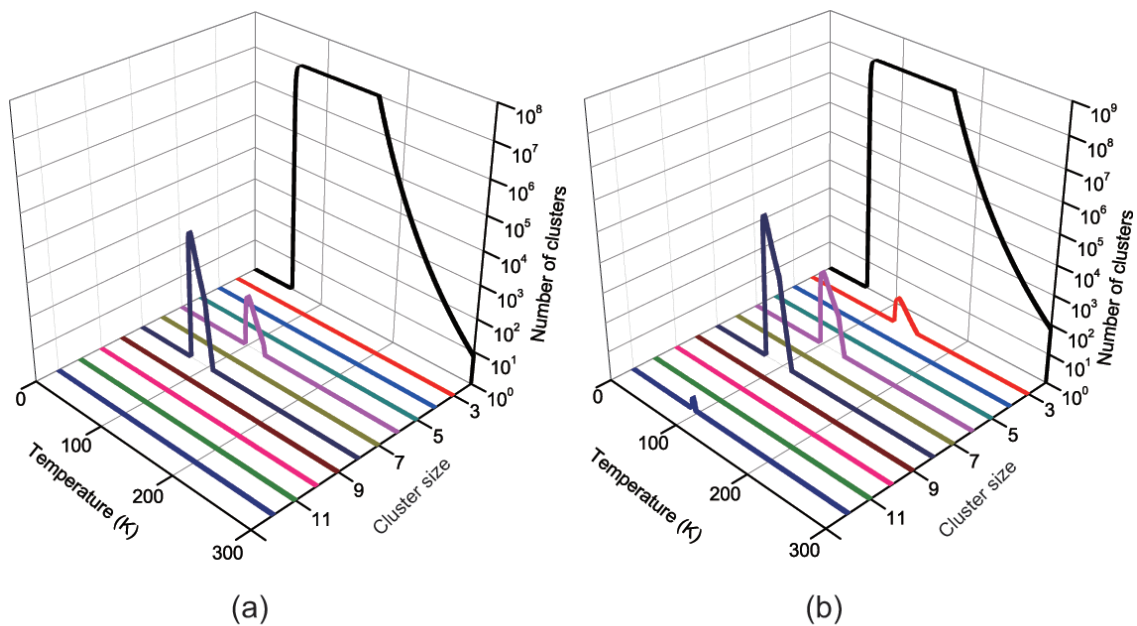


Figure 5.5 Lowest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the  $N_{atom} = 1 \times 10^8$ . (b) The initial condition of the  $N_{atom} = 1 \times 10^9$ .

初期原子数は $10^8$ 個のクラスター個数はFig5.5(a)で示されている。 $10^8$ 個まで増やすと、新たに出現するクラスターはないが、2量体、6量体と8量体の個数は更に増加し、そのピーク値はそれぞれ $10^7$ 個、38個と7664個である。Figure5.5(b)に初期原子数が $10^9$ 個に増やした時の個数が示されている。その時に更に2種類のクラスターが新たに現れる、それぞれ3量体と12量体である。そのピーク値は8個と2個であり、その時の温度は127 Kと92 Kである。そして、2量体、6量体と8量体の個数は $10^8$ 個、387個と $7.6 \times 10^4$ となった。

初期原子数は $10^{10}$ 個のクラスター個数はFig5.6(a)で示されている。 $10^{10}$ 個まで増やすと、新たに出現するクラスターはないが、2量体、3量体、6量体、8量体と12量体の個数は更に増加し、そのピーク値はそれぞれ $10^9$ 個、87個、3878個、 $7.6 \times 10^5$ 個と27個である。Figure5.6(b)に初期原子数が $10^{11}$ 個に増やした時の原子数が示されている。その時依然として新たに現れるクラスターがないが、2量体、3量体、6量体、8量体と12量体の個数のピークはそれぞれ $10^{10}$ 個、876個、 $3.8 \times 10^4$ 個、 $7.6 \times 10^6$ 個と277個である。

初期原子数は $10^{12}$ 個のクラスター個数はFig5.6 (c)で示されている。 $10^{12}$ 個まで増やすと4量体は更に新たに出現し、145 Kにおいてピーク値の7個を示す。2量体、3量体、6量体、8量体と12量体の個数はそれぞれ、 $10^{11}$ 個、8763個、 $3.8 \times 10^5$ 個、 $7.6 \times 10^7$ 個と2775個となる。

各初期原子数に対して、クラスターが生成可能な温度範囲が決まっている。初期原子数は $10^7$ 個の場合、2量体生成可能な温度範囲は57 Kから295 Kまで、6量体は97 Kから111 Kまで、8量体は75 Kから101 Kまでである。初期原子数を増やしても温度の下限が変わらないが、上限が上がる。

初期原子数は  $10^8$  個の場合、2 量体生成可能な温度上限は 339 K まで上昇、6 量体は 125 K、8 量体は 107 K である。初期原子数は  $10^9$  個の場合、2 量体生成可能な温度上限は 398 K まで上昇、6 量体は 131 K、8 量体は 112 K である。この時 3 量体と 12 量体は新たに現れ、その生成温度範囲はそれぞれ 123 K から 155 K まで、91 K から 96 K までである。初期原子数は  $10^{10}$  個の場合、2 量体の生成可能な温度上限は 483 K、3 量体は 172 K、6 量体は 139 K、8 量体は 119 K、12 量体は 99 K まで上昇する。初期原子数は  $10^{11}$  個の場合、2 量体の生成可能な温度上限は 613 K、3 量体は 182 K、6 量体は 145 K、8 量体は 124 K、12 量体は 103 K まで上昇する。初期原子数は  $10^{12}$  個の場合、4 量体は新たに生成され、その生成可能な温度範囲は 143 K から 156 K までである。そして、2 量体の生成可能な温度上限は 839 K、3 量体は 194 K、6 量体は 150 K、8 量体は 129 K、12 量体は 106 K まで上昇する。

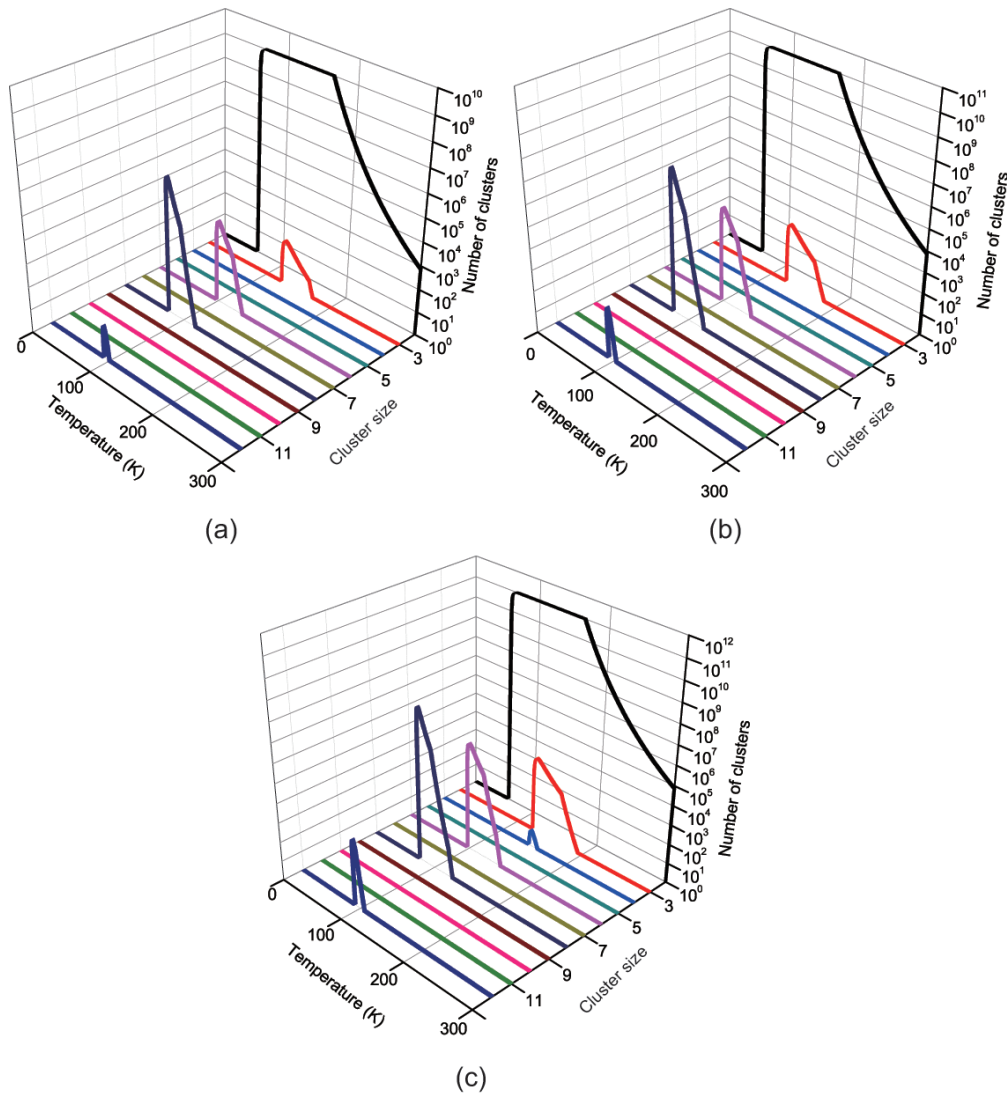


Figure 5.6 Lowest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{10}$ . (b) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{11}$ . (c) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{12}$ .

今回の条件のもとで 5 量体、7 量体、9 量体、10 量体と 11 量体の生成は不可能という結果になった。これは  $\Delta G$  の比較からも分かるように Lowest spin state では奇数個原子のクラスターの生成は比較的難しいことの表れである。5 量体を生成するのに  $10^{23}$  個の初期原子数が必要であり。7 量体は  $10^{28}$  個、9 量体は  $10^{26}$  個、10 量体は  $10^{15}$  個、そして 11 量体は  $10^{44}$  個である。

### 5.1.2.2 Highest spin state クラスター生成

$\Delta G$  の比較からも分かるように、Highest spin state の場合は Lowest spin state と比べて更に温度に対する制限が厳しく、極低温でないと生成できないことが分かる。故に今までこのようなスピנקラスタの生成がほとんどほくされていなかった。

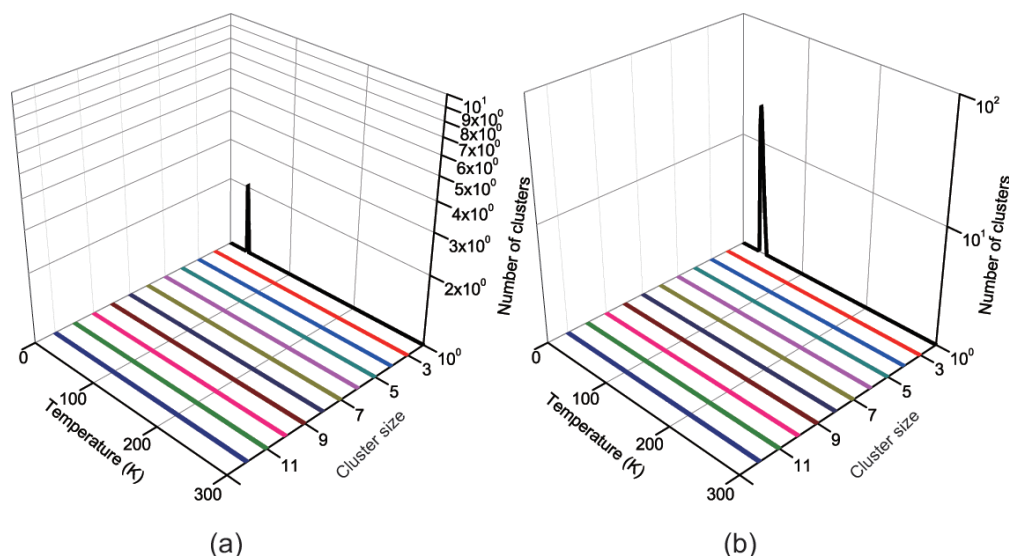


Figure 5.7 Highest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the  $N_{atom} = 1 \times 10^9$ . (b) The initial condition of the  $N_{atom} = 1 \times 10^{10}$ .

Highest spin state の場合、初期原子数は  $10^9$  個以下ではクラスターの生成ができないため、今回は初期原子数を  $10^9$  個から  $10^{14}$  個まで増やした場合の変化をシミュレーションした。

初期原子数は  $10^9$  個の場合は Fig5.7(a) で示される。2 量体は僅かにできるという結果になった。ピーク値の個数は 2 個であり、温度は 29K である。初期原子数を  $10^{10}$  個まで増やすと 2 量体の個数だけ増加し、他の種類のクラスターは依然として生成されない結果となった。Fig5.7(b) にそれを示されている。2 量体の個数は 20 個まで増えた。

Figure5.8(a) に示されているのは初期原子数を  $10^{11}$  個まで増やした時のクラスター個数の温度分布である。それでも 2 量体しか生成されない。そのピーク値は 206 個である。初期原子数が  $10^{12}$  個の場合は Fig5.8(b) で示される。この時 4 量体は出現した。その個数は僅か 1 個であり、温度は 33 K である。2 量体の個数も増え、2055 個となる。

Figure5.9(a) に示されているのは初期原子数を  $10^{13}$  個まで増やした時のクラスター個数の温度分布である。2 量体と 4 量体の個数の増加以外の変化が見られない。2 量体は  $2 \times 10^4$  個となり、4 量体は 13 個となった。Figure5.9(b) では初期原子数が  $10^{14}$  個の場合を示す。 $10^{14}$  個の場合でも 2 量体と 4 量体しか現れず、個数は  $2 \times 10^5$  個と 133 個である。

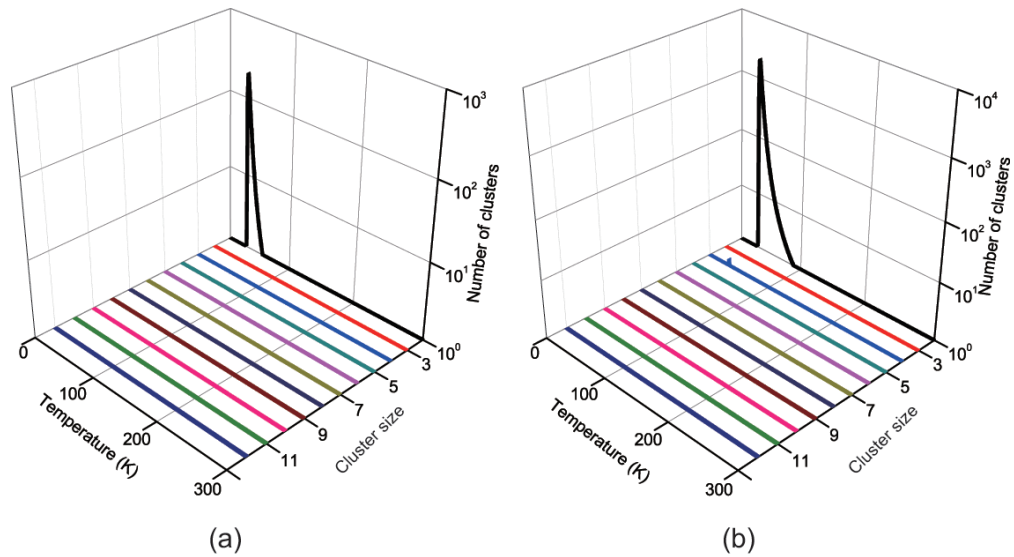


Figure 5.8 Highest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{11}$ . (b) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{12}$ .

Highest spin state の場合も各初期原子数に対して、クラスターが生成可能な温度範囲が決まっている。初期原子数は  $10^9$  の時、2 量体の生成可能な温度範囲は 28 K から 31 K である。 $10^{10}$  個の場合、その下限は変わらないが、上限は 40 K まで増える。 $10^{11}$  個の場合において、2 量体の生成可能な温度範囲の上限は更に 55 K まで上昇する。 $10^{12}$  個の場合では 4 量体の生成も可能になり、その温度範囲は 33 K から 34 K である。この時の 2 量体の生成可能な温度上限は 87 K まで上昇する。 $10^{13}$  個の場合、2 量体の上限は 210 K であり、4 量体は 37 K である。 $10^{14}$  個まで増やすと 2 量体の上限は 300 K を超え、4 量体の上限は 39 K となる。

今回の計算範囲内では 2 量体と 4 量体以外の Highest spin state におけるクラスターの生成ができないという結果となった。3 量体の生成には初期原子数を  $10^{20}$  個まで増やさないとできない。5 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{15}$  個、6 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{30}$  個、7 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{21}$  個、8 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{33}$  個、9 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{20}$  個、10 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{32}$  個、11 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{24}$  個、12 量体生成に必要な初期原子数は  $10^{32}$  個である

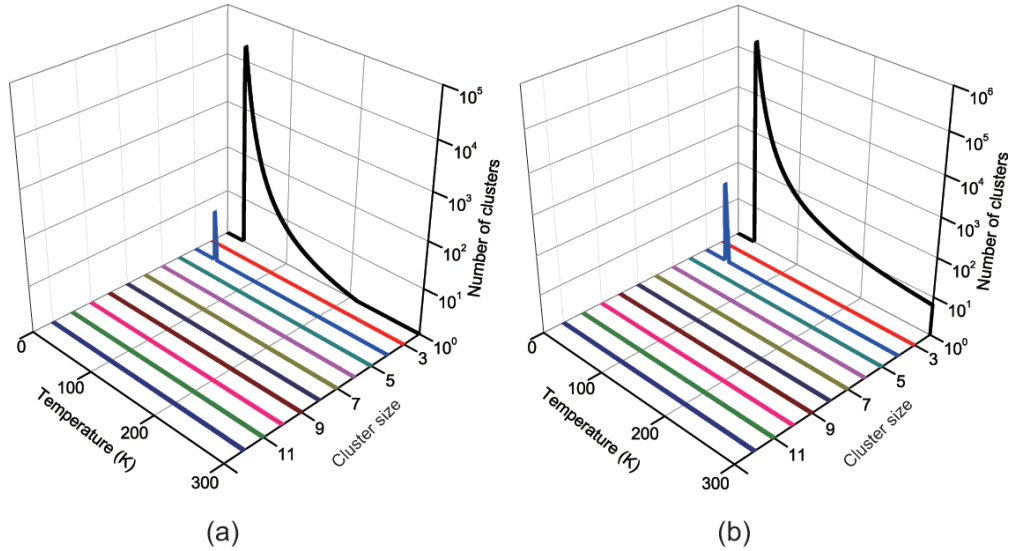


Figure 5.9 Highest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{13}$ . (b) The initial condition of the  $N_{atom}=1 \times 10^{14}$ .

## 5.2 レーザー冷却原子のスピン偏極

このようなスピクラスタの生成にはまず高密度な原子が必要である。更に、基板上に留まる必要があるため、運動エネルギーが低いことも必要である。つまり低エネルギーかつ高密度の原子ソースが必要である。このような状態を作るのに我々は磁気光学トラップ（MOT）を用いる。更に各スピン状態におけるクラスターを生成するのに、初期原子のスピン偏極も必要不可欠である。原子のスピン偏極には光ポンピング法を用いる。そして基板上に堆積する時、原子と基板の相互作用を除くために、アルカリ金属と non-wetting の性質を持つ希ガス原子を用い、基板上に薄膜を作る。そうすると孤立系のクラスターの生成ができると考えられる。

### 5.2.1 磁気光学トラップ

磁気光学トラップとは xyz 軸の原点付近に磁場勾配によるポテンシャル勾配を作り原子を束縛すると同時に、その磁場勾配とレーザー周波数離調を巧みに組み合わせることにより原子が光を吸収する際に位置・速度選択性を持たせ原子のエネルギーを奪って冷却する。この原理についてもう少し詳しく述べ、実際に生成された冷却 Rb 原子集団を評価する。

#### 5.2.1.1 Doppler 冷却

原子集団にレーザー光を当てる場合、その周波数を精密に制御する事で逆に原子集団のエネルギーを奪い、冷却することができる。ここでは簡単のため二準位の原子を考え、その共鳴周波数とする。また、原子の自然幅は  $\Gamma$  とする。自然幅とは原子が固有に持つ吸収の幅（半値全幅）のことで上準位の寿命の逆数になる。また、さらに問題を簡単にするために一次元の原子の運動を考える。我々から見て原子が速度  $v_a$  で動いている場合に、Fig5.10 のように原子の共鳴周波数よりわずかに低い周波数  $\omega_L < \omega_A$  のレーザー光を互いに向かい合わせるようにして原子に照射させた場合にどうなるか

を考える。

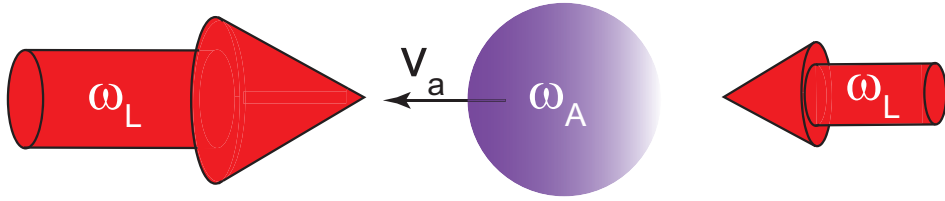


Figure 5.10 The sketch of doppler cooling.  $\omega_L$  indicates the frequency of the incident light.  $\omega_A$  indicates the resonant frequency of the atom.  $V_a$  indicates the velocity of the atom.

原子とともに動く座標系から考えると、原子の進む向きに対して対向するレーザー光の周波数はドップラーシフトを受け共鳴周波数に近づく。逆に原子と同じ向きに進むレーザー光の周波数は共鳴周波数から遠ざかる。このことから、原子は対向するレーザーの光をより多く吸収することがわかる。原子が光を吸収すると、原子はフォトンの運動量  $\hbar k$  をもらう。Figure 5.10 の状況では常に原子は減速する向きに運動量に変化することになる。原子はフォトン吸収し励起状態になった後、自然放出によりフォトンを出し、その反跳により運動量の変化を受けるが、その方向は一意には決まらず平均するとゼロになる。つまり、フォトンの吸収と放出の過程を繰り返すことにより原子は進行方向に逆向きの輻射圧を受け減速、つまり冷却される。質量  $M$ 、速度  $v_0$ 、エネルギー  $E_a$  の原子が二準位原子、周波数  $\omega_a$  のフォトン吸収し、周波数  $\omega_e$  のフォトン放出して、速度  $v_1$ 、エネルギー  $E_b$  になったとする。運動エネルギー保存則とエネルギー保存則から周波数は

$$\omega_a = \omega_A + k_a v_0 + \frac{R}{\hbar} \quad (5.10)$$

$$\omega_e = \omega_A + k_e v_1 - \frac{R}{\hbar} \quad (5.11)$$

となる。ここで  $R = \hbar^2 k^2 / 2M$  は反跳エネルギーである。このような原子によるフォトンの吸収、散乱過程が何度も繰り返されたとすると、フォトンの自然放出における運動量変化は平均して 0 になる。すなわち  $v_1 = 0$  である。ゆえにフォトンの平均エネルギー変化量  $\Delta E_p$  は

$$\Delta E_p = \hbar(\omega_e - \omega_a) = -\hbar k_a v_0 - 2R \quad (5.12)$$

となり、原子の運動エネルギーは散乱過程 1 回あたり平均で

$$\Delta E_{atom} = \hbar k_a v_0 + 2R \quad (5.13)$$

だけ変化する。これにより  $\hbar k_a v_0 - 2R$  なら運動エネルギーは負に変化するので冷却が起こり、逆に  $\hbar k_a v_0 > 2R$  なら運動エネルギーは正に変化し加熱が起こることがわかる。Figure 5.10 のコンフィグレーションでは原子に対向するレーザー光をよく多く吸収するので式 5.13 の第 1 項は負となり冷却効果を示す。この理論を 3 次元まで拡張すれば原子を止めることができると考えられる。

### 5.2.1.2 原理

前述の Doppler 冷却は、原子集団を冷却することはできても長時間空間的に閉じこめておくことはできない。長時間冷却原子を閉じこめておくために考え出されたのが磁気光学トラップ (Magneto

Optical Trap: MOT) と呼ばれるテクニックである。この方法も基本的にはレーザー光の輻射圧を用いるが、Doppler 冷却と違うのはコイルによる印加磁場とレーザー光の偏光を用いて原子が受ける力に位置依存性を持たせていることである。Figure 5.11 に磁気光学トラップの概念図を示す。6つのレーザー光が3次的に各軸で向かい合わせになるようになっており、互いに逆回りの円偏光になっている。また、四重極磁場をレーザーの交点で0になるよう、反ヘルムホルツコイルによって印加する。

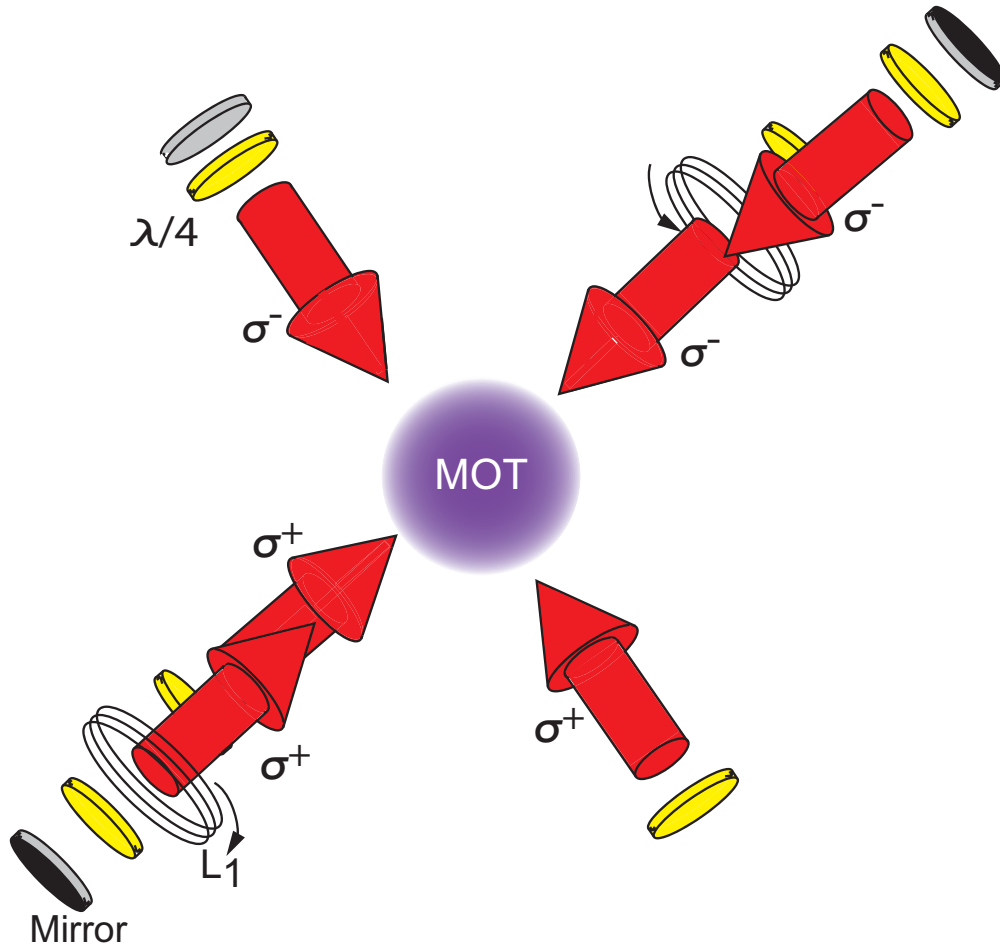


Figure 5.11 The sketch of magneto optical trap.  $\sigma^+$  indicates the  $\sigma^+$  circularly-polarized light.  $\sigma^-$  indicates the  $\sigma^-$  circularly-polarized light. MOT indicates the trapped cold atoms by MOT. The  $\lambda/4$  indicates  $\lambda/4$  polarizer.

ここで簡単のために、レーザーの交点を原点とし、コイルの中心軸を  $z$  軸として MOT の原理を説明する。さらに基底状態が全角運動量  $F=0(m_F=0)$ 、励起状態が  $F=1(m_F=-1, 0, +1)$  の原子を考える。磁場は原点付近では近似的に、

$$B_z = bz \quad (5.14)$$

となる。ただし、 $b \neq 0$  である。この磁場中での、磁気副準位  $m_F$  の準位の Zeeman shift は

$$\Delta E = g_F \mu_B b m_F z \quad (5.15)$$

となる。レーザー光の選択則は、 $\sigma^+$  円偏光で  $\Delta m = +1$ 、 $\sigma^-$  円偏光で  $\Delta m = -1$  である。原子が  $z \neq 0$  の領域にいる場合、3つある励起状態のうち  $m = -1$  がレーザー光の角周波数に近い。すなわち原子は  $\sigma^-$

偏光のレーザー光を吸収しやすいので、 $-z$  方向への散乱力を受けることになる。逆に原子が  $z=0$  の領域にいる場合には、 $m=+1$  がレーザー光の角周波数に近いので、原子は  $\sigma^+$  偏光のレーザー光を吸収しやすく、 $+z$  方向への散乱力を受けることになる。このようにして、原子は常に  $z=0$  の位置に向う力を受け、空間的にトラップされることになる。そしてレーザーの周波数を負に離調しておけば、Doppler 冷却も同時にはたらくことになるので、原点付近に冷却原子集団を生成することができるのである。

### 5.2.1.3 レーザーの波長

Rb 原子の MOT においては 2 種類のレーザー光が使用される。1 つは cooling 光で原子を冷却するために使われる。Doppler 冷却を利用するので  $F=3 \rightarrow F'=4$  の遷移に対して約 10MHz 負に離調している。もう 1 つは repumping 光で、 $F=2$  に遷移した原子を  $F=3$  へ遷移させ冷却がサイクル的に行われるために使用される。Rb には  $^{85}\text{Rb}$  と  $^{87}\text{Rb}$  があるが、本実験では母体数の最も多い  $^{85}\text{Rb}$  を採用した。その際に使用するレーザーの波長を Fig5.12 に示す。

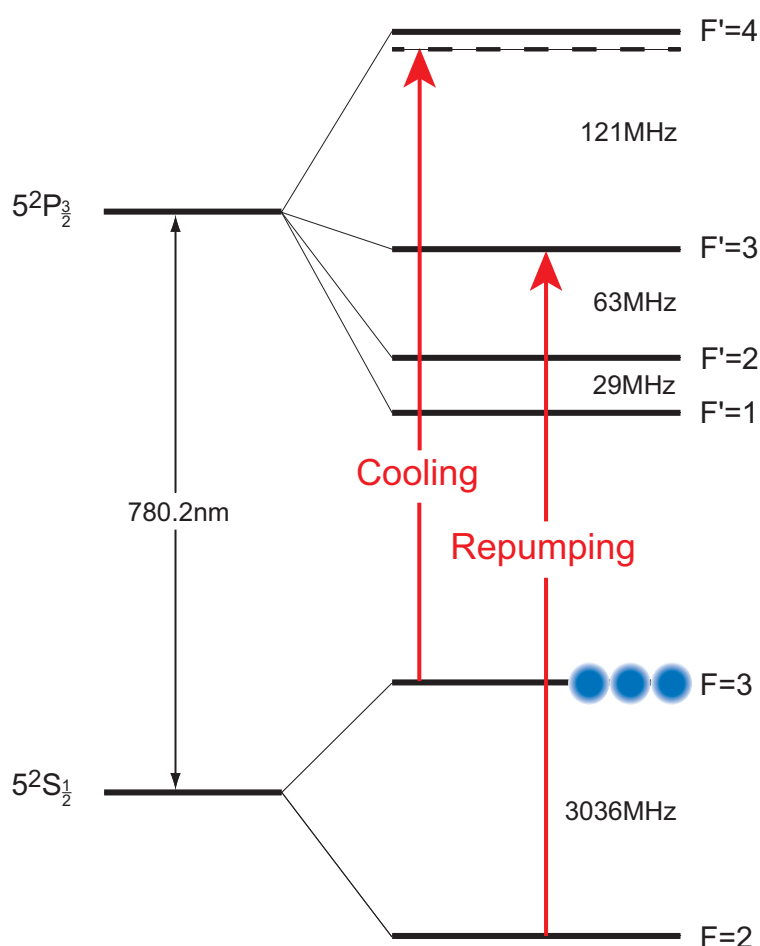


Figure 5.12 The energy levels of the  $^{85}\text{Rb}$  atom. The cooling and repumping indicate the wavelengths of cooling light beam and repumping light beam used at MOT.

レーザーは LD 素子からの光を直接は使わず、外部共振器を通してから使用する。飽和吸収分光を用いて feedback 信号を作り出し、外部共振器にとりつけられた PZT に feedback 電圧を印加するこ

とで、発振周波数の安定化及び線幅の狭窄化を行っている。LD には Peltier 素子がとりつけられており、温度制御できるようになっている。温度変化と、PZT に印加する電圧の変化による共振器長の変化によって、発振周波数を制御でき、必要な周波数に安定化している。cooling 光用に使用した LD 素子：日立 HL7851G、電流 143 mA で出力約 40 mW。repumping 光用には市販の波長可変レーザー (New Focus 製 Vortex) を使用し、電流 85 mA で出力 10 mW(最大) である。

### 5.2.2 冷却原子

レーザー光は真空チャンバーに対して右下斜め 45 度方向と左下斜め 45 度方向、さらに横の面に対して垂直方向のように互いに直行する軸に入射する。アンチヘルムホルツコイルには電流 0.8A を流した。このときレーザー交点付近で生じる磁場勾配は 10 Gauss/cm である。さらに冷却原子集団生成のためには適切な円偏光に設定しなければならない。まず、 $\lambda/4$  板に入る直前のレーザー光の偏光方向を調べる。レーザー光を偏光板に通し、偏光板を回転させたときもっとも透過光が減少するような偏光軸に対して直角方向がレーザー光の偏光方向である。さらに調べたレーザー光に対して  $\lambda/4$  板をレーザー光の直線偏光をそのまま透過する軸に対して時計回りに 45 度、反時計回りに 45 度回転することによってそれぞれ  $\sigma^-$  円偏光、 $\sigma^+$  円偏光が生成される。

レーザー波長、cooling 光と repumping 光のパワー、光軸、磁場を設定することで冷却  $^{85}\text{Rb}$  原子集団が生成される。Figure 5.13 に示すのは実際に生成した冷却  $^{85}\text{Rb}$  原子集団の CCD 画像である。中心で光っているのは冷却された原子集団であり、大きさはおよそ直径 3mm の球型である。

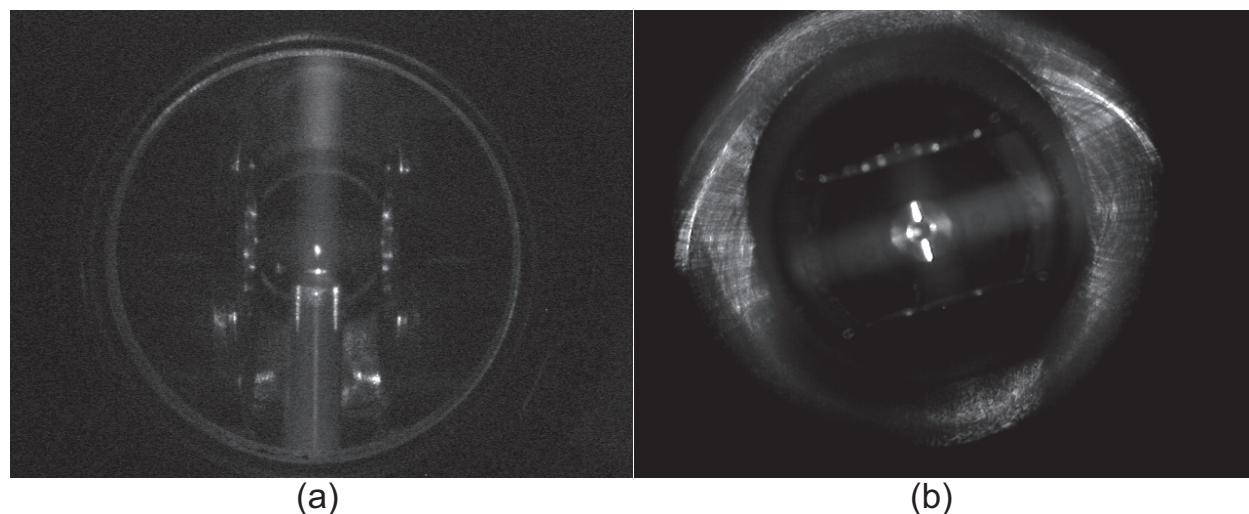


Figure 5.13 The CCD images of the  $^{85}\text{Rb}$  MOT. (a) The side view of the MOT. (b) The top view of the MOT.

この冷却された原子に Probe 光を入射させ、蛍光観測することによって原子数と温度が算出される。今回生成した MOT の温度は  $100\mu\text{K}$  であり、原子数は  $10^9$  個である。

### 5.2.3 冷却原子の光ポンピング

生成された冷却 Rb 原子集団のスピン偏極をさせるために Hyperfine pumping と Zeeman pumping を行う。Hyperfine pumping は MOT の生成と同時に行われる。その次に Zeeman pumping を行い、

スピン偏極を行った。

#### 5.2.4 Hyperfine pumping

MOT によって生成された  $^{85}\text{Rb}$  冷却原子集団に Hyperfine pumping を行う。前述した  $5S_{1/2} F=2$  から  $5P_{3/2} F=3$  へ同調した Hyperfine pumping 光を入射することで  $5S_{1/2} F=3$  に原子をポンピングすることができる。Figure??(a) に示されるように、Hyperfine pumping 光の波長は MOT の repumping 光と一致していることがわかる。そのため repumping 光を当て続けることで Hyperfine pumping と同じ効果が得られていると予想される。つまり、通常の MOT を行うことで原子は  $5P_{3/2} F=3$  へポンピングされていると予想される。

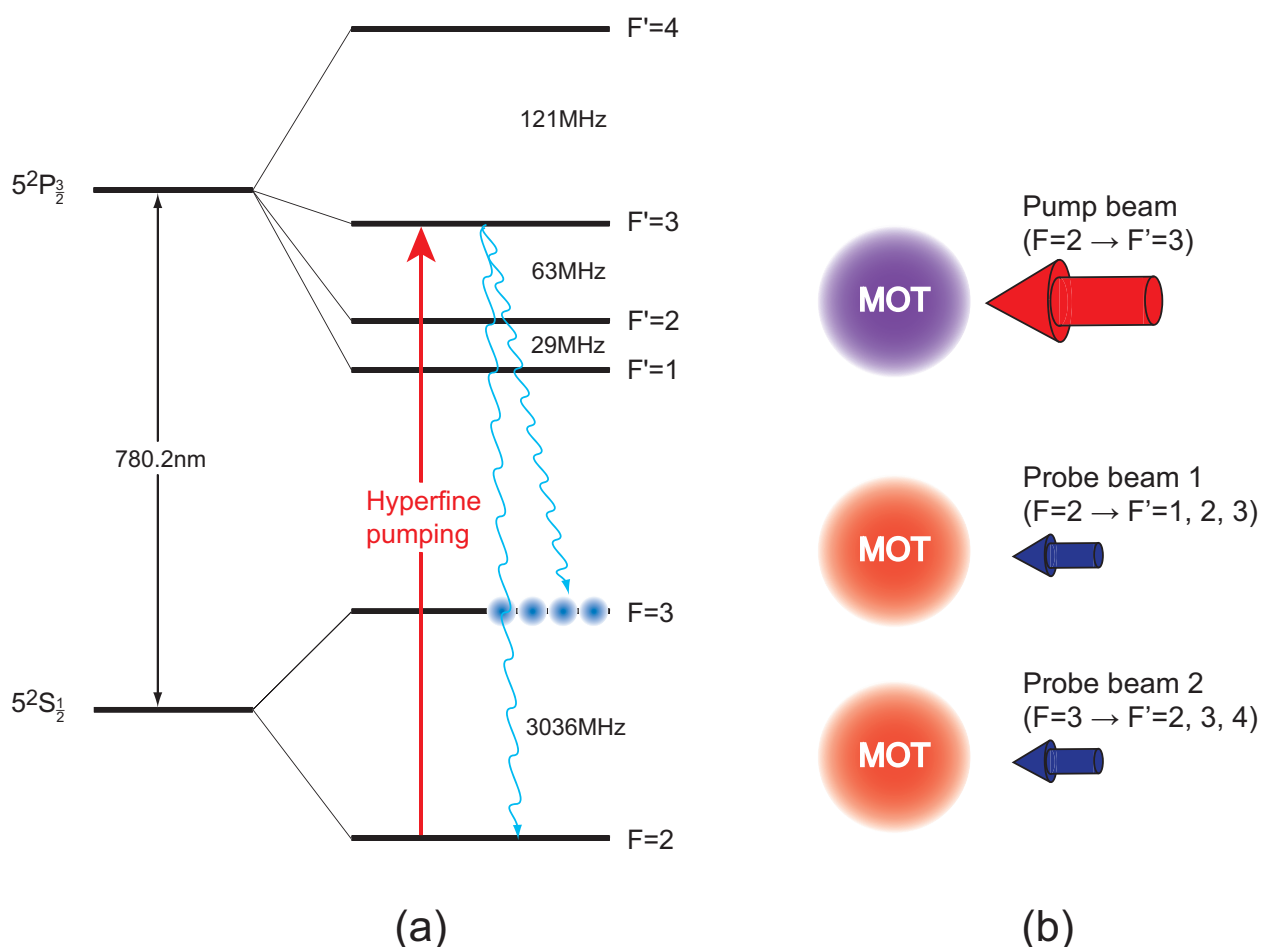


Figure 5.14 The hyperfine pumping for the  $^{85}\text{Rb}$  MOT. (a) The energy levels of the  $^{85}\text{Rb}$  atom. (b) The sketch of the pump-probe process.

それを実際に実験で確かめるために、冷却原子の吸収スペクトルを測定した。測定系を Fig??(b) に示す。MOT によって生成した冷却原子に対し、2 種類の弱い probe 光を入射し、PD(PhotoDiode) を用いて吸収スペクトルを観測した。probe 光はチャンバーに入射する前に 2 つに分け、MOT からずらして通した reference 光と作動増幅をとることで、Rb 原子のバックグラウンドを除き、レーザーの強度変調の効果を抑えている。probe 光は常時入射しているが普段は共鳴周波数から外れており、測定時に外部共振器の PZT に印加する電圧を変化させることで周波数を掃引し、吸収スペクトルを観測して

いる。掃引は周波数の高い方から低い方へ行っている。測定のため冷却原子集団が定常状態になった後に、AODのvideo信号をoffにしてMOTを構成している2種類の光(cooling光、repumping光)を同時に切り、アンチヘルムホルツコイルへ印加していた電圧を切った。測定はcooling光とrepumping光を切った6ms後にprobe光の周波数を掃引して行った。このときprobe光は $1.3\mu\text{W}$ 、reference光は $0.7\mu\text{W}$ であり、probe光の直径は5mm、reference光の直径は1mm程である。

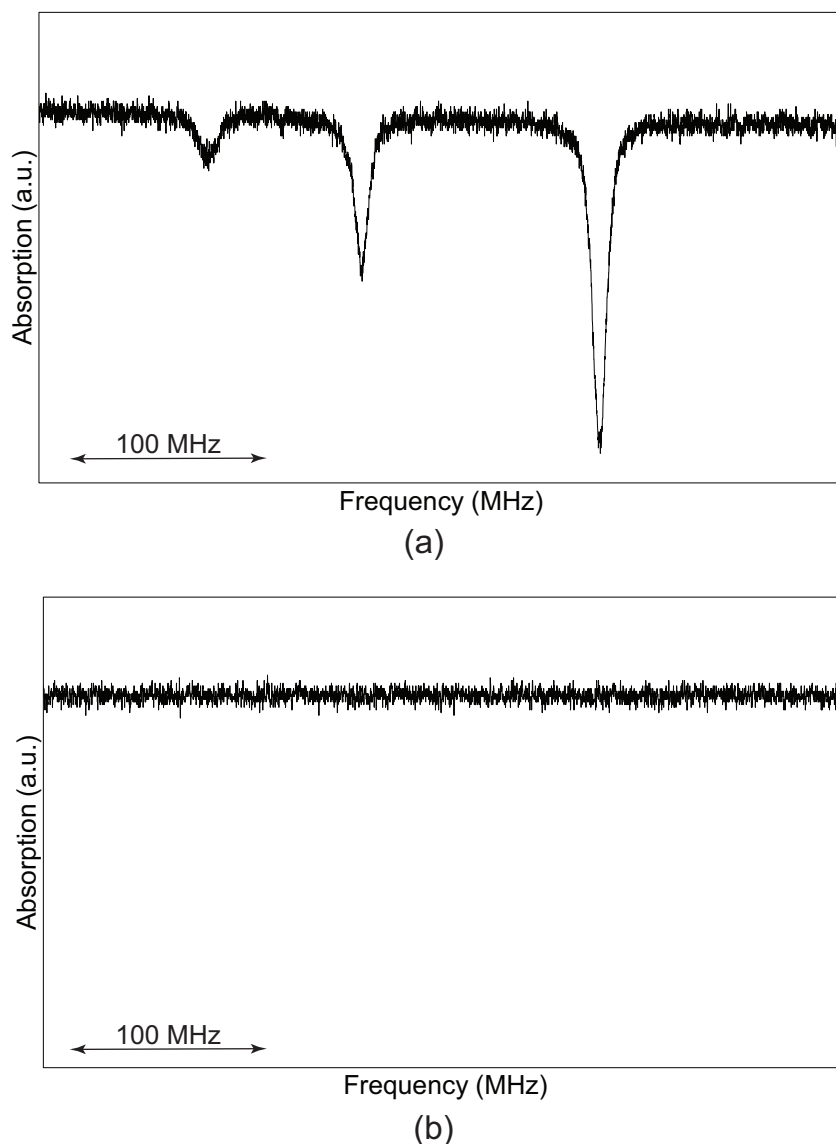


Figure 5.15 The absorption of hyperfine pumping for the  $^{85}\text{Rb}$  MOT. (a) The absorption from  $5S_{1/2}F=3$  to  $5P_{3/2}F'=2$ ,  $5P_{3/2}F'=3$  and  $5P_{3/2}F'=4$ . (b) The absorption from  $5S_{1/2}F=2$  to  $5P_{3/2}F'=1$ ,  $5P_{3/2}F'=2$  and  $5P_{3/2}F'=3$ .

基底状態  $F=2$  と  $F=3$  からの遷移の吸収スペクトルを Fig5.15 に示す。Fig5.15(a) は基底状態  $F=3$  からの遷移の吸収線で、光学遷移の選択則を満たす3つのスペクトルが観測されている。Rb原子は $100\mu\text{K}$ にまで冷やされているためDoppler広がりを持たないスペクトルが観測されている。一方、Fig5.15(b) は基底状態  $F=2$  からの遷移の吸収線である。基底状態  $F=2$  からは励起状態  $F'=1$ 、 $F'=2$  と

$F'=3$  への遷移が可能だが、その周波数において吸収は全く観測されなかった。そのため予想通りに MOT を行うことで原子は  $5S_{1/2}F=3$  へポンピングされていることが分かった。2 種類の Probe 光で MOT を観察することによって、全ての原子が  $5S_{1/2}F=3$  にあることを確かめ、Zeeman pumping の準備ができたことになる。

#### 5.2.4.1 Zeeman pumping

続いて冷却 Rb 原子集団の Zeeman pumping を試みた。Zeeman pumping によって  $5S_{1/2}F=3$  の  $m_F=\pm 3$  へポンピングすることができる。それを観測する方法については、本来  $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=2$ 、 $5P_{3/2}F'=3$ 、 $5P_{3/2}F'=4$  への 3 本の吸収が見られるが、もし全ての原子が  $m_F=+3$  へ励起されているとすると、 $5P_{3/2}F'=4$  までの 1 本の励起しか現れず、他の 2 本は起こらないはずである。この性質を用いて Zeeman pumping した原子を観測して評価する。Figure 5.16(a) にエネルギー準位を示し、(b) に実験配置図を示す。

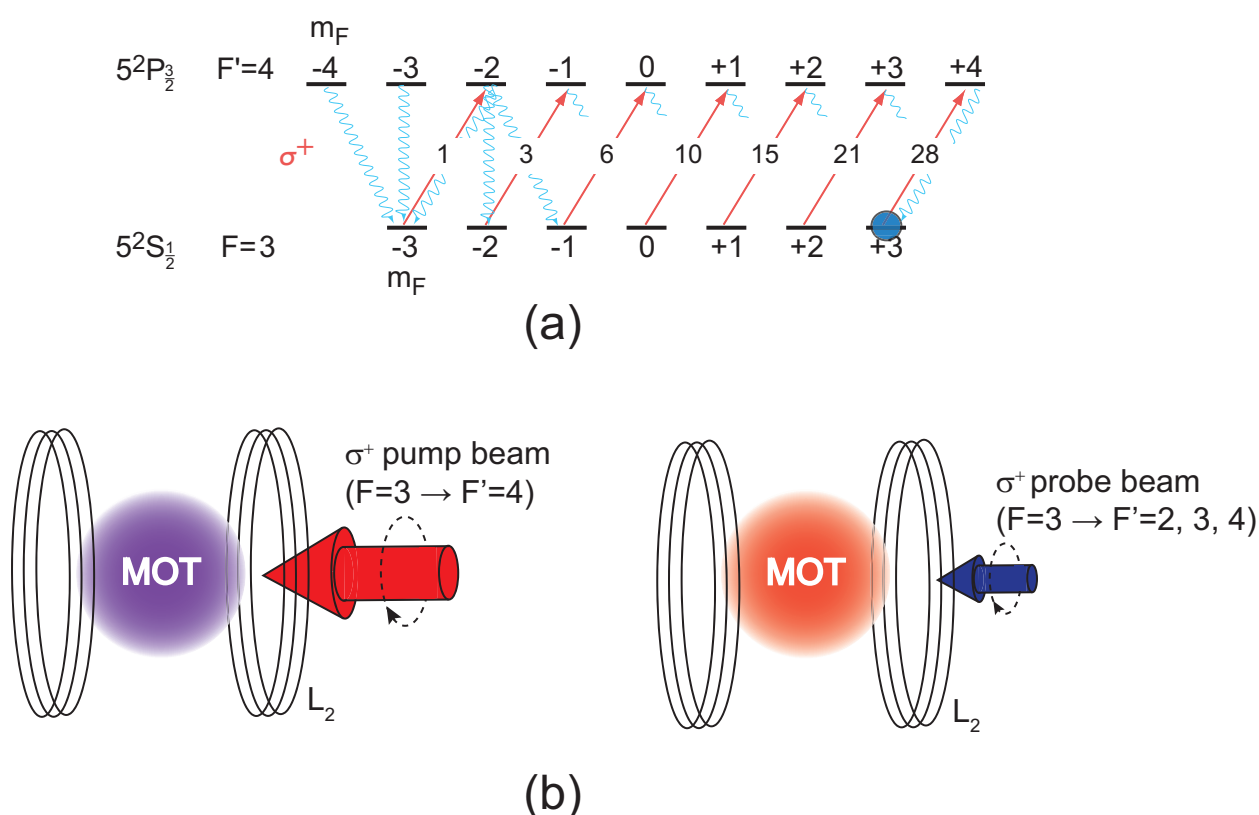


Figure 5.16 The zeeman pumping (orientation) for the  $^{85}\text{Rb}$  MOT. (a) The energy levels of the  $^{85}\text{Rb}$  atom. (b) The sketch of the pump-probe process.

実験においては、まず MOT を構成している 2 種類のレーザー光（Cooling 光、Repumping 光）を切り、同時にアンチヘルムホルツコイルへ印加していた電圧を切る。アンチヘルムホルツコイルによる 4 重極磁場が十分に減衰する時間は、コイルに印加していた電圧をオフにしてから 5ms 程度を要したため、今回は 6ms 後に観測を行った。次に Zeeman pumping 用の磁場をヘルムホルツコイルによって印加する。本来は MOT 用のレーザーを切ってから Zeeman pumping 用磁場を加えるが、現状のシステムでは磁場の立ち上がりに時間がかかるため、Zeeman pumping 用磁場は初めから印加し

ている。そのため MOT 用の 4 重極磁場に余分な磁場が加えられ、MOT への悪影響が予想される。実際、MOT の形が若干歪み、トラップ原子数が 2 割ほど減少したが、Zeeman pumping 実験と測定には特に問題はなかった。次に Zeeman pumping 用磁場と平行に Zeeman pumping 光を 0.2ms 入射する。この時間は AOD の応答速度 (数十 ns) に比べて十分長い。念のため repumping 光を再利用した Hyperfine pumping 光も同時に入射した。Probe 光は MOT 実験と同様に非共鳴状態から周波数を掃引し、Pumping 光を切った後 0.3ms 後に共鳴が起こるようにしている。励起状態  $F'=4$  への吸収線を正確に測りたいので、その遷移を一番先に観測するように probe 光は周波数の高い方から低い方に掃引している。probe 光は 1 つの吸収線の自然幅の 6MHz を掃引するのに約  $20\mu\text{s}$  かかっている。光強度は probe 光 :  $1.3\mu\text{W}$ 、reference 光 :  $0.7\mu\text{W}$ 、Zeeman pumping 光 :  $700\mu\text{W}$  であり、probe 光の直径は 5mm、reference 光の直径は 1mm、Zeeman pumping 光の直径は 10mm 程である。また Zeeman pumping 用磁場は 4G である。各種 on-off 信号は Labview を用いて作成した。

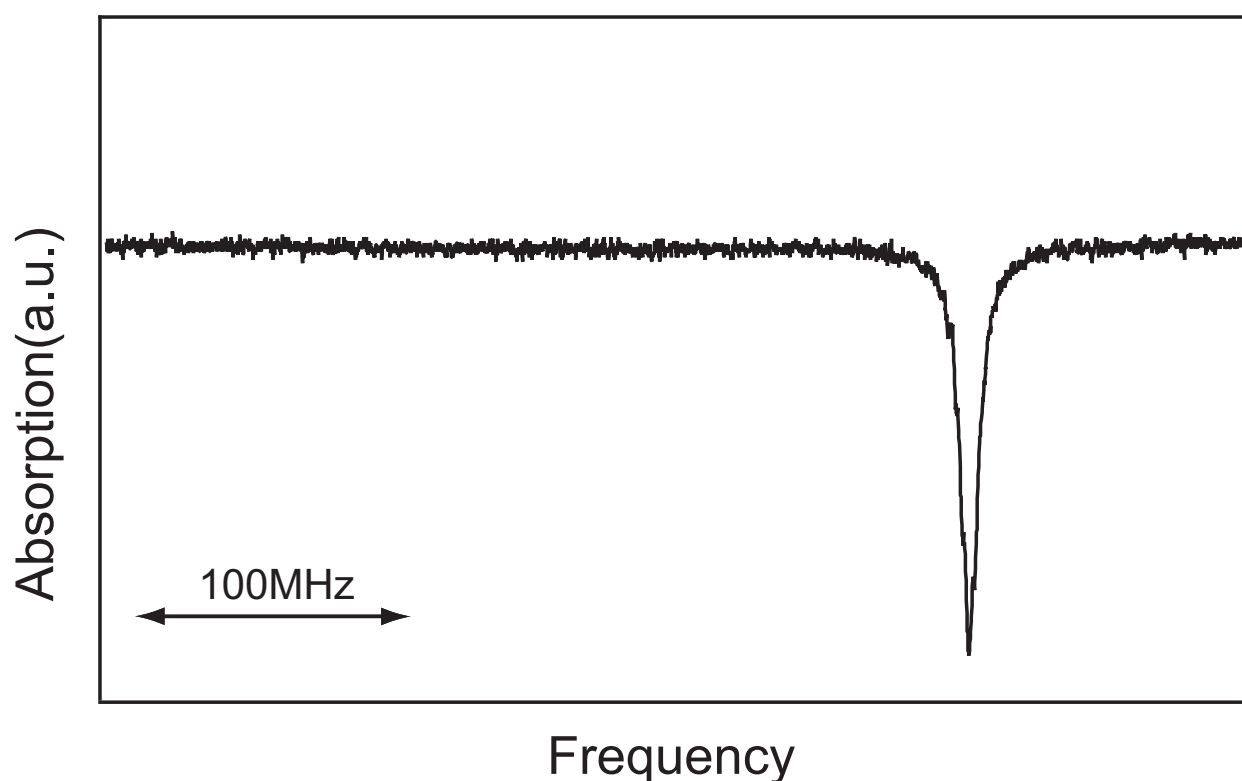


Figure 5.17 The absorption of Zeeman pumping (orientation) for the  $^{85}\text{Rb}$  MOT.

Figure 5.17 に冷却原子集団の Zeeman pumping における結果を示す。 $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=2$  と  $5P_{3/2}F'=3$  への 2 本の吸収が起こっていないことが分かる。それは Zeeman pumping によって、全ての原子を  $m_F=+3$  に励起したことによって  $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=2$  と  $5P_{3/2}F'=3$  の 2 本の遷移ルートは禁制になっているからである。そして、 $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=4$  への励起が強く現れ、全ての原子が理論通り  $m_F=+3$  へ励起でき、スピン orientation の状態を作ることに成功した。

以上のようなスピン偏極手法は全ての原子を同じスピン状態にする orientation タイプのスピン偏極である。このタイプのスピン偏極を行うことによって全ての原子を同じスピン状態にすることができ、Highest spin state のクラスターを生成するのに非常に有用である。一方、Lowest spin state

のクラスターの生成にはスピン **alignment** と呼ばれるタイプのスピン偏極手法が使われる。この手法は  $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=2$  への遷移を使う。それを観測する方法については、本来  $5S_{1/2}F=3$  から  $5S_{3/2}F'=2$ 、 $5S_{3/2}F'=3$ 、 $5S_{3/2}F'=4$  への3本の吸収が見られるが、もし全ての原子が  $m_F=+3$  と  $m_F=-3$  へ励起されているとすると、 $5P_{3/2}F'=3$  と  $5P_{3/2}F'=4$  までの2本の励起しか現れず、 $5P_{3/2}F'=2$  は起こらないはずである。この性質を用いて Zeeman pumping した原子を観測して評価する。Figure 5.18(a) にエネルギー準位を示し、(b) に実験配置図を示す。

実験においては、スピン **orientation** の場合と同様に、まず MOT を構成している2種類のレーザー光を切り、同時にアンチヘルムホルツコイルへ印加していた電圧を切る。アンチヘルムホルツコイルによる4重極磁場が十分に減衰する時間は、コイルに印加していた電圧をオフにしてから 5ms 程度を要したため、6ms 後に観測を行った。

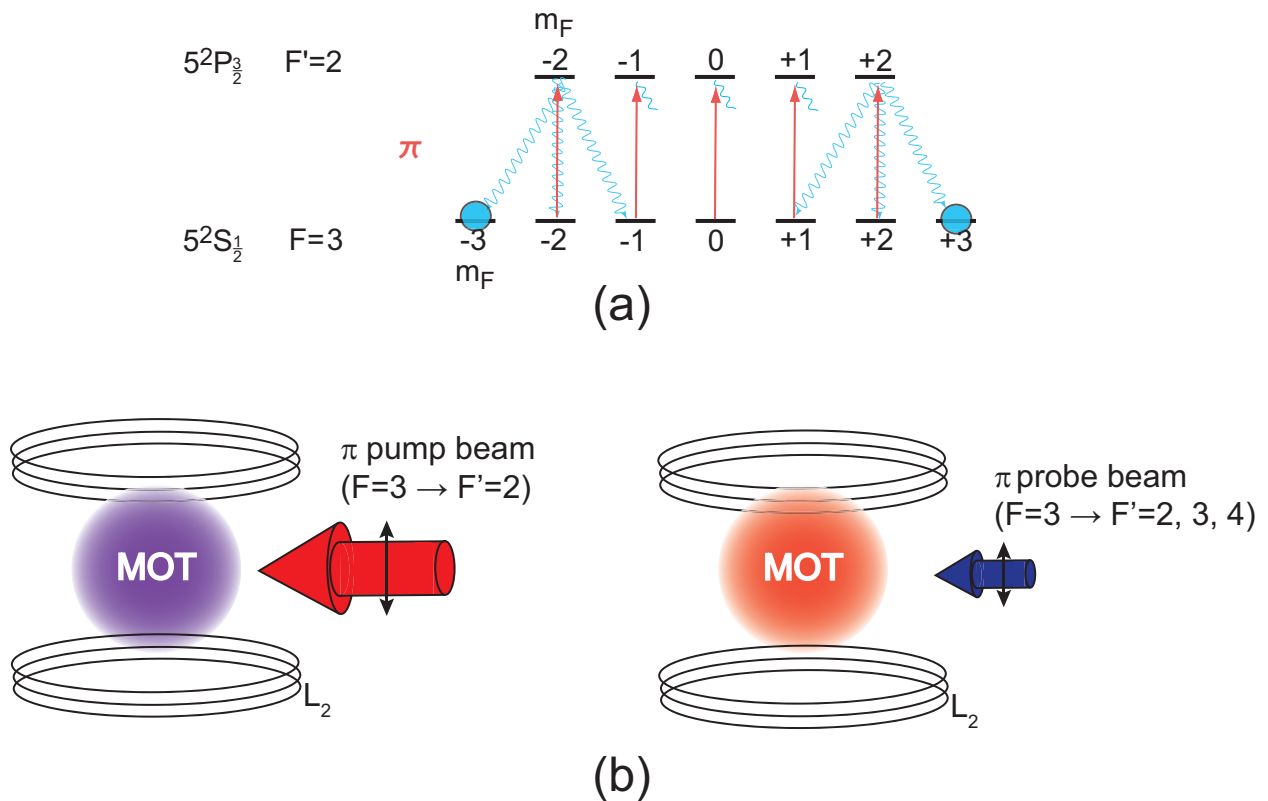


Figure 5.18 The Zeeman pumping (alignment) for the  $^{85}\text{Rb}$  MOT. (a) The energy levels of the  $^{85}\text{Rb}$  atom. (b) The sketch of the pump-probe process.

次に Zeeman pumping 用の磁場をヘルムホルツコイルによって印加する。スピン **alignment** の場合の静磁場はスピン **orientation** の場合と異なって、入射光に対して垂直に印加しなければならない。Zeeman pumping 用磁場と垂直に Zeeman pumping 光を 0.2ms 入射する。今回も repumping 光を再利用した Hyperfine pumping 光も同時に入射した。Probe 光は MOT 実験と同様に非共鳴状態から周波数を掃引し、Pumping 光を切った後 0.3ms 後に共鳴が起こるようにしている。励起状態  $F'=3$  への吸収線を正確に測りたいので、その遷移を一番先に観測するように probe 光は周波数の低い方から高い方に掃引している。probe 光は1つの吸収線の自然幅の 6MHz を掃引するのに約  $20\mu\text{s}$  かかって

いる。光強度は probe 光 :  $1.3\mu\text{W}$ 、reference 光 :  $0.7\mu\text{W}$ 、Zeeman pumping 光 :  $700\mu\text{W}$  であり、probe 光の直径は 5mm、reference 光の直径は 1mm、Zeeman pumping 光の直径は 10mm 程である。また Zeeman pumping 用磁場は 4G である。各種 on-off 信号は Labview を用いて作成した。

Figure 5.19 に冷却原子集団の Zeeman pumping における結果を示す。 $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=3$  と  $5P_{3/2}F'=4$  への 2 本の吸収しか起こっていないことが分かる。それは Zeeman pumping によって、全ての原子を  $m_F=+3$  と  $m_F=-3$  に励起したことによって  $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=2$  への遷移ルートは禁制になっているからである。そして、 $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=3$  への励起は  $5S_{1/2}F=3$  から  $5P_{3/2}F'=4$  より強く現れ、全ての原子が理論通り  $m_F=+3$  と  $m_F=-3$  へ励起でき、スピン alignment の状態を作ることになった。スピン alignment の場合は  $m_F=+3$  と  $m_F=-3$  の原子存在比率をポンピング光の偏光を調整することによって実現できる。今回のようなピュアなスピン alignment の場合直線偏光を使うことによって原子は 50 : 50 になるが、ポンピング光を楕円偏光、つまり直線偏光と円偏光を組み合わせたような偏光にすることによって同時にスピン orientation と alignment の効果が働き、比率の調整が実現される。

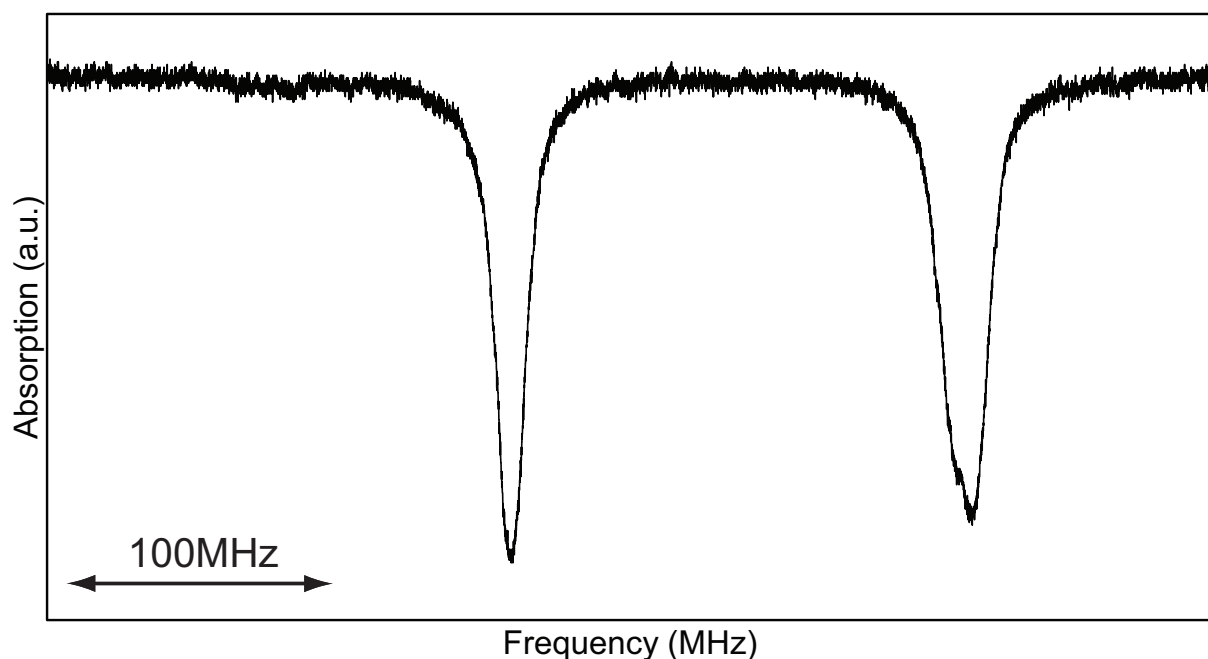


Figure 5.19 The absorption of Zeeman pumping (alignment) for the  $^{85}\text{Rb}$  MOT.

### 5.2.5 スピנקラスタ生成実験の展望

スピン偏極された原子を希ガスでコーティングされた基板の上に堆積させると、アルカリ金属原子の自己組織化性質によってクラスターが形成される。形成されたクラスターを観測するのに我々は反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) を用いて表面解析を行い、更に特定のクラスターの性質を調べるのにラマン分光と赤外分光の 2 種類の分光法を用いて解析する予定である。

### 5.2.5.1 Non-wetting 希ガス基板

スピクラスターを形成させデバイスとしての応用面を考えたとき、基板上でのクラスター形成が非常に重要である。しかし通常、基板の上に対象原子を堆積させたときには基板と堆積原子の間に原子間力やダングリングボンドによる化学結合などの相互作用が働いてしまい<sup>45)</sup> 表面物理学、スピクラスターが形成されずに結晶成長してしまう。これを防ぎ堆積原子間で交換相互作用による自己組織化を起こさせるためには、堆積後も基板表面水平方向にある程度の自由度を持てる特殊な条件を備えた基板と対象原子を用意しなければならない。その解決の糸口としての可能性を持つのが、アルカリ金属基板と希ガス原子の間に働く non-wetting 現象である。non-wetting 現象を説明するために、Fig5.20 に巨視的な wetting 現象を示す。

基板の表面に液体が存在するとき、接点から液体表面の接線方向に対して濡れ角  $\theta$  をとる。このとき  $\theta$  が  $0^\circ$  に近いほど左側のようによく濡れていると言い、 $\theta$  が  $180^\circ$  に近づくほど右側のように濡れていない、つまり乾燥していると言う。non-wetting とは、この場合の  $\theta \cong 180^\circ$  のときのことである。これを堆積物が巨視的な液体ではなく微視的な原子で考えてみると基板の上に僅かに浮いている状態になる。

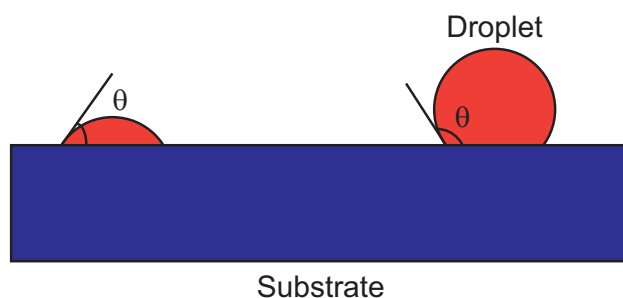


Figure 5.20 The wetting phenomenon.

non-wetting 状態では原子は基板から浮いたような状態で、かつ基板上に吸着され、基板からある一定の距離に分布するようになる。non-wetting 現象は温度を下げたときに転移温度以下で起こる相転移現象で、転移温度以下ならいかなる温度でも起こる。non-wetting 状態ではもっとも優れて固体表面を濡らすと考えられている液体ヘリウムですら表面を濡らさないことが分かっている。このような微視的な視点に立った non-wetting 現象の観測が報告されている<sup>47)</sup>。non-wetting 現象はアルカリ金属基板と希ガス間で最も顕著に起こる。その理由はアルカリ金属原子の最外殻伝導電子が表面原子層よりもはるかに外まで染み出しているために、閉殻原子である希ガス原子がパウリの排他原理により斥力を受け、その結果として基板表面、つまり吸着原子との間に大きな距離をおくためと考えられる。希ガス原子は最外殻に伝導電子を持たないためスピクラスターには不向きである。

Table5.1 にアルカリ金属原子と希ガス原子の 2 体相互作用の大きさを表す。全ての 2 体相互作用は数 meV で非常に弱いことが分かる。そして Rb に対して Ar との相互作用は最も弱いため本研究では Ar ガスを用いる。よって本研究では希ガス原子を表面第 1 層に吸着させた基板を用意し、その上にアルカリ金属原子を堆積させる手法をとる。これによって基板表面との相互作用に左右されず、堆積原子間での交換相互作用による自己組織化が可能となると見通される。なお、この研究は山梨大学・

Table 5.1 Theoretical value of the magnitude of non-wetting interaction between alkali-metal atoms and rare-gas atoms in units of meV. The figure in parenthesis is the value experimentally obtained.

|    | Ne          | Ar          | Kr           | Xe            |
|----|-------------|-------------|--------------|---------------|
| Li | 4.44        | 4.25 (5.23) | 6.21 (8.43)  | 7.43 (12.65)  |
| Na | 4.82 (1.00) | 4.63 (5.16) | 6.86 (8.48)  | 7.94 (14.51)  |
| K  | 6.68        | 6.06 (4.97) | 9.21 (8.80)  | 10.00 (13.76) |
| Rb | 6.86        | 6.40        | 9.76 (9.05)  | 10.38         |
| Cs | 8.07        | 7.45 (5.58) | 11.33 (9.18) | 11.72 (13.64) |

鳥養研究室との共同研究であり、希ガス吸着基板の作製は同研究室の担当である。鳥養研究室によると、20 K に冷却した MgO 基板上に希ガス吹きつけ方式にて Ar の単結晶成長に成功している。

### 5.2.5.2 反射高速電子線回折

クラスターのような少数系の周期性のない局所構造を観測することは現在の最先端の技術を用いても困難である。一方、スピン偏極原子が作るクラスターの結合エネルギーは非偏極原子の結合エネルギーよりも低いと考えられるので、この結合を妨げないような観測手段が必要となる。そこで、本研究では、局所構造の観測に優れるが測定対象との相互作用が強いプローブ顕微法ではなく、波長 0.0077 nm の電子線を用いた Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) の散漫散乱を用いる。本来周期構造観測に優れる RHEED の情報には散漫散乱によるものも含まれているので、周期性の分かっている希ガス基板を作製して回折像を観測し。その上にスピン偏極原子をのせた時に得られる変調した回折像を解析して、クラスターが形成されているかどうかを調べる。更に、スピンクラスターの結合が比較的弱いため、観測用の電子線の入射によって解離してしまう可能性がある。RHEED ではその場観察することができ、その変化や瞬間的な構造を見ることができるため採用されている。

### 5.2.5.3 ラマン分光法

スピunkラスターのようなナノサイズの物質を同定するのに、高い分解能の検出手法が要求される。現在最も分解能の高いと思われる走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) は Å オーダーで物質の表面を観測することができ、原子を観察するのに適していると思われる。しかし、このようなプローブを用いる顕微鏡ではプローブとターゲット間の相互作用を無視しなければいけない。つまり、もしプローブが表面原子に強い影響を与えているとすると、破壊観測となり、ターゲットを正確に観測することができなくなる。スピunkラスターのようなターゲットは化学反応が高い上、結合が比較的弱いため、プローブ顕微鏡では観測できないと思われる。したがって、電磁波や電子を照射し、その回折や反射を測定する方法しか用いられない。分光法は物理的な観測量の強度を周波数、エネルギー、時間などの関数として示すことでターゲットの定量的な観測ができる手法である。その中でもラマン分光法と赤外分光法が本研究のスピunkラスターを観測するのに適しており、

我々はその理論的なスペクトルを算出した。

アルカリ金属原子スピクラスターは真空装置中で作製られるため、分光法が最も適している。ラマン分光法はラマン効果のストークス線と反ストークス線を利用する分光法である。ラマンスペクトルを測定することによって、クラスターのエネルギー準位を求めることができ、それによってクラスターの構造解析や種類の同定をすることができる。その利点として微量の物質の測定ができるため、本来生成が難しいと思われるクラスターの測定に適していると思われる。更に、非破壊測定であるためクラスターを破壊することなく観測できる。

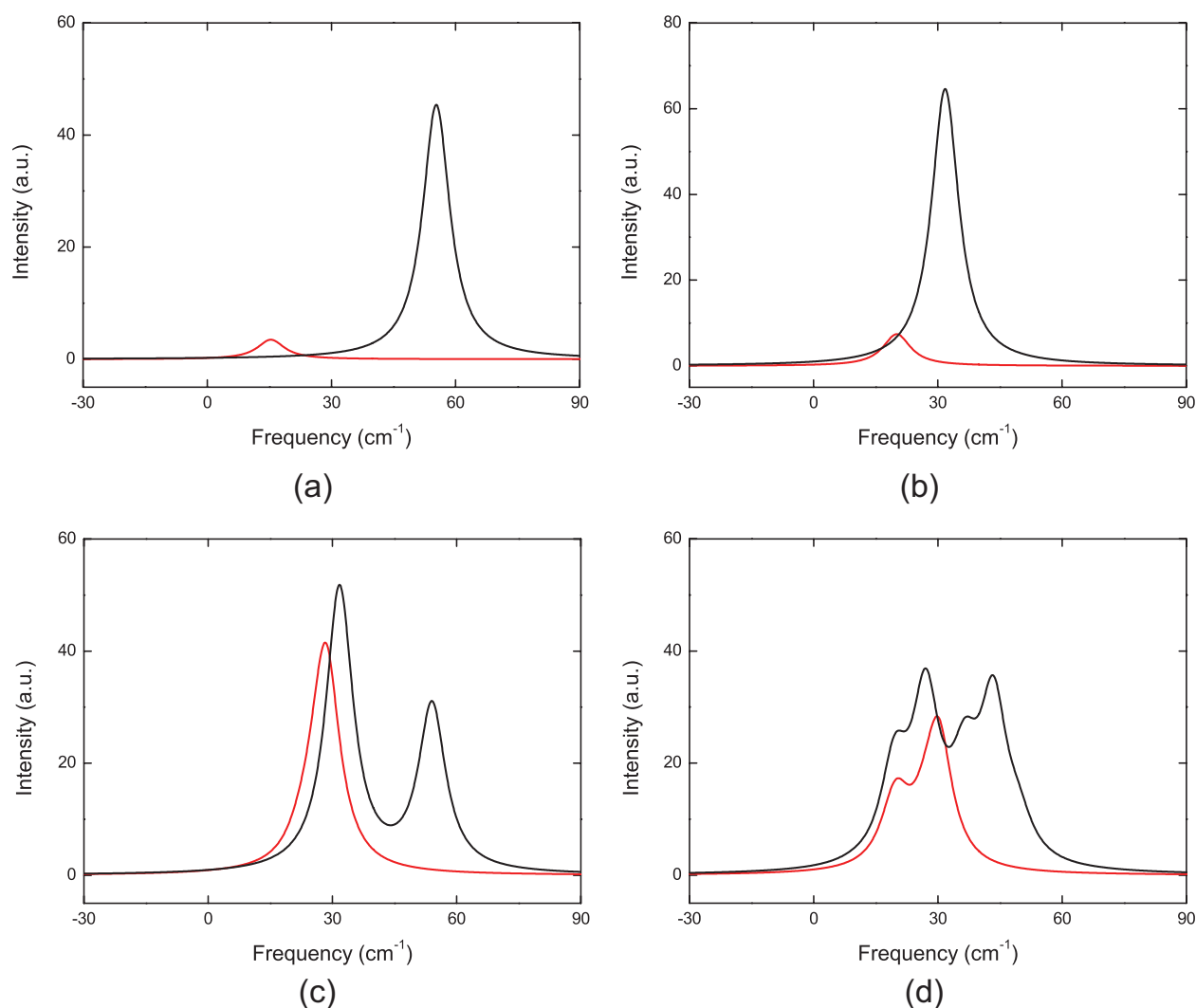


Figure 5.21 The Raman spectrum of  $\text{Rb}_2$ ,  $\text{Rb}_3$ ,  $\text{Rb}_4$  and  $\text{Rb}_5$ . The red line indicates the Raman spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the Raman spectrum of cluster in the lowest spin state.

本研究ではハイブリッド汎関数法を用い、スピクラスターの最適構造に対する振動解析を行うことによってラマンスペクトルを算出した。各スピン状態におけるクラスターを区別できるかどうかについて検討するため、Lowest spin state のクラスターのスペクトルと Highest spin state クラスターのスペクトルを比較した。Figure 5.21 に 2 量体、3 量体、4 量体と 5 量体のラマンスペクトルを

示す。2 量体では振動による双極子モーメントが変化しないため、赤外分光で観測できず、ラマン分光のみで観測できる。

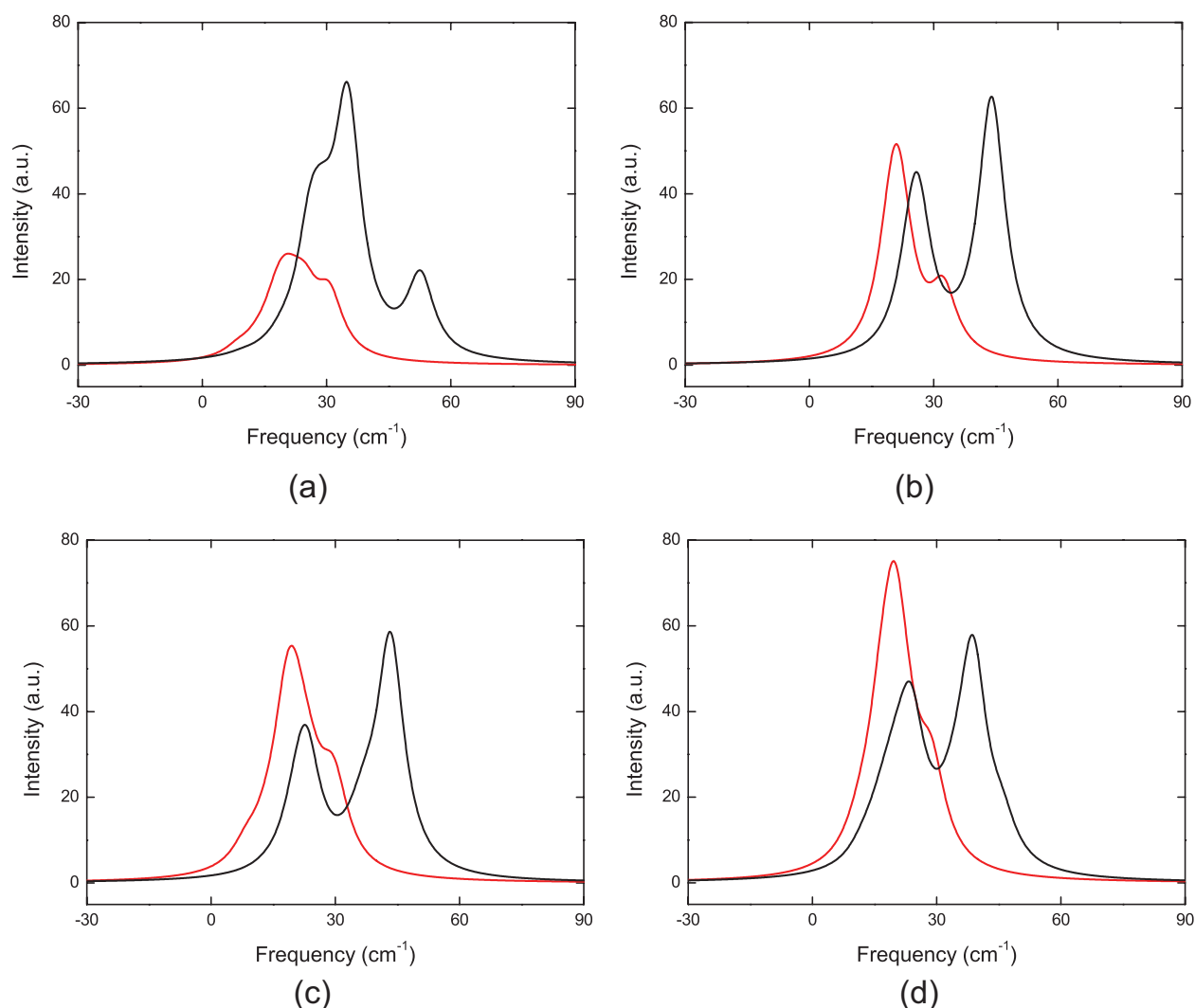


Figure 5.22 The Raman spectrum of  $\text{Rb}_6$ ,  $\text{Rb}_7$ ,  $\text{Rb}_8$  and  $\text{Rb}_9$ . The red line indicates the Raman spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the Raman spectrum of cluster in the lowest spin state.

2 量体の場合は Fig5.21(a) で示され、Highest spin state の結合が弱いためラマンスペクトルも Lowest spin state と比べて弱くなっていることが分かる。Lowest spin state では  $55.33 \text{ cm}^{-1}$  でピークを示し、Highest spin state では  $15.37 \text{ cm}^{-1}$  でピークを示す。信号強度は理論的に 10 倍の差がある。2 つのピーク間の周波数差は  $40 \text{ cm}^{-1}$  であるため、市販の分光器で十分区別できる。3 量体のスペクトルは Fig5.21(b) で示される。2 量体の場合と同様に Highest spin state のスペクトル強度は Lowest spin state より 10 倍弱いことが分かる。Lowest spin state は  $31.78 \text{ cm}^{-1}$  でピークを示し、Highest spin state は  $18.62 \text{ cm}^{-1}$  でピークを示す。その差は  $13 \text{ cm}^{-1}$  であり、区別可能である。Figure5.21(c) に 4 量体のスペクトルと示す。Lowest spin state は 2 つのピークを示し、それぞれ  $31.71 \text{ cm}^{-1}$  と  $54.04 \text{ cm}^{-1}$  である。Highest spin state のピークは 1 つであり、 $28.52 \text{ cm}^{-1}$  であ

る。Lowest spin state と Highest spin state のピークの周波数差は  $3\text{ cm}^{-1}$  であり、区別可能である。5 量体のスペクトルは Fig5.21(d) に示されている。クラスターサイズの増加によって振動準位が増え、それによってスペクトルも複雑化している。Lowest spin state の最も強い 3 つのピークは  $27.03\text{ cm}^{-1}$ 、 $43.39\text{ cm}^{-1}$  と  $36.51\text{ cm}^{-1}$  である。Highest spin state は  $30.10\text{ cm}^{-1}$  と  $20.42\text{ cm}^{-1}$  である。

6 量体のスペクトルを Fig5.22(a) に示す。Lowest spin state のピークは  $35.07\text{ cm}^{-1}$ 、 $29.09\text{ cm}^{-1}$  と  $26.04\text{ cm}^{-1}$  である。それは最も強い 3 つのピークであるが、離れた  $52.5\text{ cm}^{-1}$  にも 1 つのピークが示されている。Highest spin state のスペクトルについて  $30.71\text{ cm}^{-1}$ 、 $24.85\text{ cm}^{-1}$  と  $17.5\text{ cm}^{-1}$  でピークを示す。Figure5.22(b) に 7 量体のスペクトルが示されている。Lowest spin state の場合は  $43.99\text{ cm}^{-1}$ 、 $26.18\text{ cm}^{-1}$  と  $26.19\text{ cm}^{-1}$  となる。Highest spin state の場合は  $20.82\text{ cm}^{-1}$ 、 $32.83\text{ cm}^{-1}$  と  $22.44\text{ cm}^{-1}$  である。Figure5.22(c) に 8 量体のスペクトルが示されている。Lowest spin state の場合は  $43.30\text{ cm}^{-1}$ 、 $22.20\text{ cm}^{-1}$  と  $23.24\text{ cm}^{-1}$  となる。Highest spin state の場合は  $18.48\text{ cm}^{-1}$ 、 $29.45\text{ cm}^{-1}$  と  $19.99\text{ cm}^{-1}$  である。Figure5.22(d) に 9 量体のスペクトルが示されている。Lowest spin state の場合は  $38.80\text{ cm}^{-1}$ 、 $23.96\text{ cm}^{-1}$  と  $46.11\text{ cm}^{-1}$  となる。Highest spin state の場合は  $28.81\text{ cm}^{-1}$ 、 $16.25\text{ cm}^{-1}$  と  $19.72\text{ cm}^{-1}$  である。

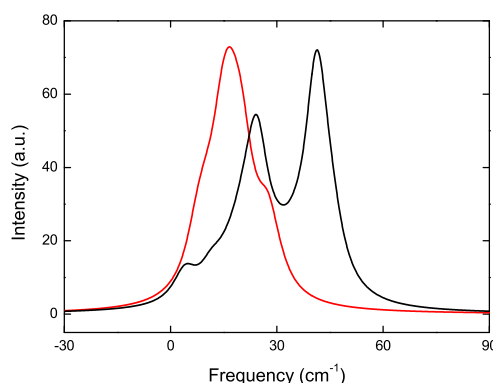


Figure 5.23 The Raman spectrum of  $\text{Rb}_{10}$ . The red line indicates the Raman spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the Raman spectrum of cluster in the lowest spin state.

10 量体のスペクトルは Fig5.23 で示されている。Lowest spin state の場合は  $41.28\text{ cm}^{-1}$ 、 $24.57\text{ cm}^{-1}$  と  $20.68\text{ cm}^{-1}$  となる。Highest spin state の場合は  $27.62\text{ cm}^{-1}$ 、 $16.15\text{ cm}^{-1}$  と  $20.19\text{ cm}^{-1}$  である。

Lowest spin state の 2 量体は  $55.33\text{ cm}^{-1}$  のスペクトルを有するの、3 量体になると  $31.78\text{ cm}^{-1}$  になり、4 量体は  $31.71\text{ cm}^{-1}$  と  $54.04\text{ cm}^{-1}$  の 2 つを示す。その後、クラスターサイズが増加してもラマンスペクトルの最も強いピークは  $31.71\text{ cm}^{-1}$  と  $54.04\text{ cm}^{-1}$  の間で変化していることが分かる。つまり三角形構造を基本構造とした振動である事がわかる。それはスピんクラスター構造解析からも分かったことである。Highest spin state の場合は 4 量体よりクラスターサイズの大きいクラスターのピークも  $20\text{ cm}^{-1}$  付近で変化し、正四面体を基本構造とした振動であることが分かる。同じ

クラスターサイズにおける **Lowest spin state** と **Highest spin state** クラスターのスペクトルの区別は容易であるが、同じスピンにおける異なるサイズのクラスターのスペクトルはかなり近い、特に **Highest spin state** の場合は 5 量体と 6 量体のピークは僅か  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  しか離れていないため、区別は比較的難しいが、市販の装置ではそれ以上の分解能を持つため測定には問題ないと思われる。

#### 5.2.5.4 赤外分光法

赤外分光法とはクラスターに赤外線照射し、透過光のスペクトルを観測することによって構造やエネルギーを測定する方法である。クラスターに赤外線を照射すると、赤外線のエネルギーが吸収され、それによって量子化された振動あるいは回転の状態が変化する。クラスターを透過させた赤外線は、照射した赤外線よりも、クラスターの運動の状態遷移に使われたエネルギー分だけ弱いものとなる。この差を検出することで、クラスターに吸収されたエネルギー、振動、回転の励起に必要なエネルギーが測定される。

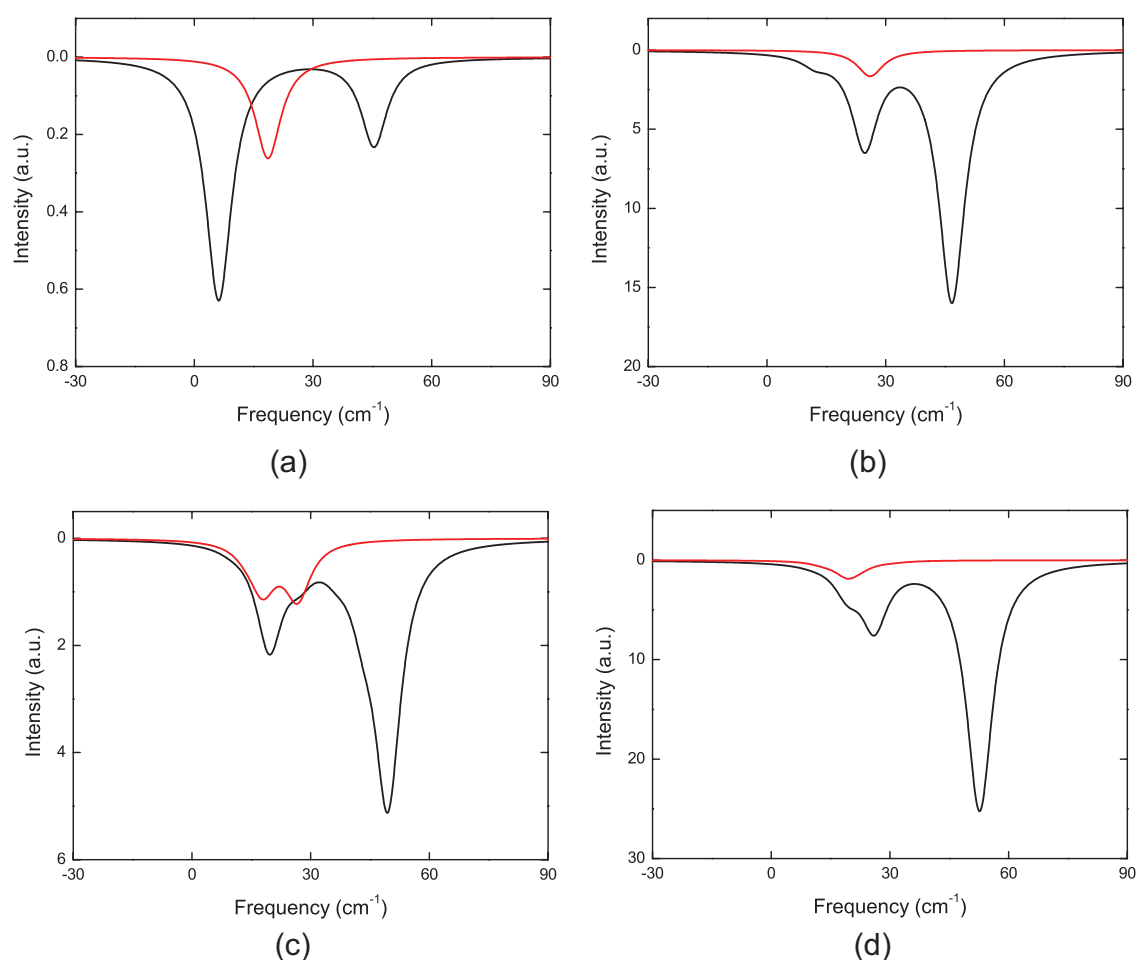


Figure 5.24 The infrared spectrum of  $\text{Rb}_3$ ,  $\text{Rb}_4$ ,  $\text{Rb}_5$  and  $\text{Rb}_6$ . The red line indicates the infrared spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the infrared spectrum of cluster in the lowest spin state.

赤外線の吸収はクラスター振動に伴って双極子モーメントが変化する場合に生じる。一方、ラマン分光は分子の振動により分極率に変化する場合に観測される。アルカリ金属原子スピunkラスターの

3 量体以上の振動は、赤外分光法でもラマン分光法でも観測される。一方、2 量体は双極子モーメントの変化がないため赤外吸収は示されない。しかし、クラスター生成個数シミュレーションから分かるように、自己組織化による生成プロセスでは2 量体は他のサイズのクラスターと比べて、大量に生成されるため、そのスペクトルに他のクラスターのスペクトルが埋もれて観測が困難になることが想定される。もしそのようなことが起これば、2 量体に反応しない赤外分光法が観測に適用できる。

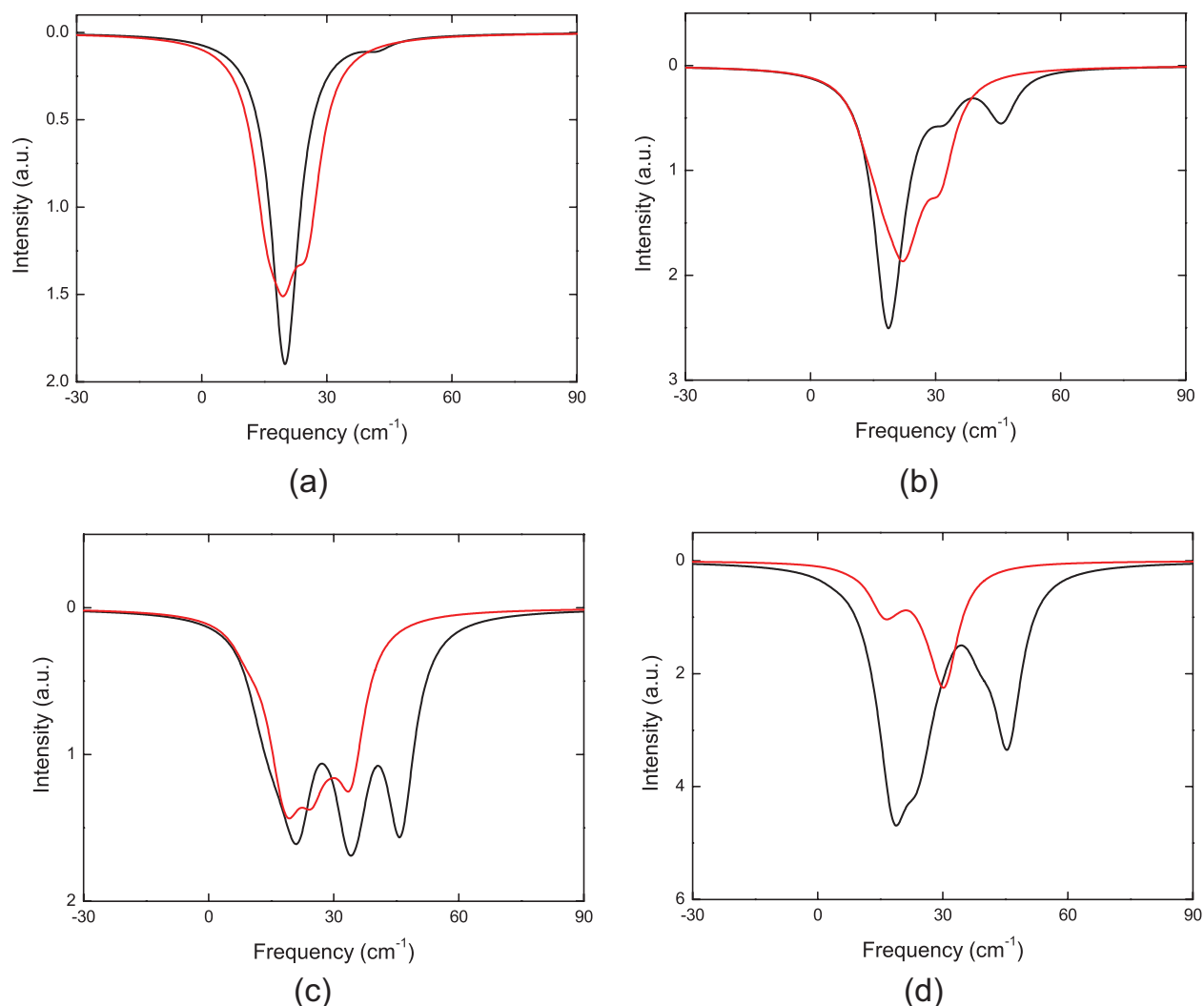


Figure 5.25 The infrared spectrum of  $\text{Rb}_7$ ,  $\text{Rb}_8$ ,  $\text{Rb}_9$  and  $\text{Rb}_{10}$ . The red line indicates the infrared spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the infrared spectrum of cluster in the lowest spin state.

Figure 5.24(a) に 3 量体のスペクトルを示す。Lowest spin state のピークは  $6.17 \text{ cm}^{-1}$  と  $45.43 \text{ cm}^{-1}$  にあり、Highest spin state の場合は  $20.17 \text{ cm}^{-1}$  にある。最も強いピーク間の強度差は 3 倍程度であり、周波数の差は  $14 \text{ cm}^{-1}$  である。4 量体のスペクトルは Fig 5.24(b) に示される。Lowest spin state のピークと比べて、Highest spin state のピークはかなり弱いことが分かる。その差は 8 倍程度である。Lowest spin state のピークは  $40.75 \text{ cm}^{-1}$ 、 $24.68 \text{ cm}^{-1}$  と  $12.26 \text{ cm}^{-1}$  にあり、Highest spin state のピークは  $26.09 \text{ cm}^{-1}$  にある。5 量体のスペクトルは Fig 5.24(c) に示される。Lowest

spin state のピークは  $49.49\text{ cm}^{-1}$ 、 $19.60\text{ cm}^{-1}$  と  $43.39\text{ cm}^{-1}$  であり、Highest spin state は  $17.86\text{ cm}^{-1}$ 、 $26.73\text{ cm}^{-1}$  と  $26.69\text{ cm}^{-1}$  である。6 量体のスペクトルは Fig5.24(d) に示される。Lowest spin state のピークは  $52.65\text{ cm}^{-1}$ 、 $52.67\text{ cm}^{-1}$  と  $26.04\text{ cm}^{-1}$  であり、Highest spin state は  $19.29\text{ cm}^{-1}$ 、 $22.45\text{ cm}^{-1}$  と  $13.24\text{ cm}^{-1}$  である。

Figure5.25(a) に 7 量体のスペクトルを示す。Lowest spin state のピークは  $19.99\text{ cm}^{-1}$ 、 $19.96\text{ cm}^{-1}$  と  $42.12\text{ cm}^{-1}$  にあり、Highest spin state の場合は  $19.70\text{ cm}^{-1}$ 、 $25.27\text{ cm}^{-1}$  と  $25.25\text{ cm}^{-1}$  にある。Lowest spin state の  $42.12\text{ cm}^{-1}$  にある弱いピークを除き 7 量体の Highest spin state と Lowest spin state のピークは非常に近いという事がわかる。その理由として、Lowest spin state と Highest spin state のクラスター構造は両方ともペンタゴン型であり、結合距離の差以外ほとんど同じ形を取るため、スペクトルも近いことが分かる。8 量体のスペクトルは Fig5.25(b) で示される。Lowest spin state のピークは  $18.33\text{ cm}^{-1}$ 、 $20.32\text{ cm}^{-1}$  と  $45.92\text{ cm}^{-1}$  にあり、Highest spin state の場合は  $31.26\text{ cm}^{-1}$ 、 $21.96\text{ cm}^{-1}$  と  $17.14\text{ cm}^{-1}$  にある。9 量体のスペクトルは Fig5.25(c) で示される。Lowest spin state のピークは  $46.11\text{ cm}^{-1}$ 、 $22.14\text{ cm}^{-1}$  と  $35.90\text{ cm}^{-1}$  にあり、Highest spin state の場合は  $34.13\text{ cm}^{-1}$ 、 $24.72\text{ cm}^{-1}$  と  $18.63\text{ cm}^{-1}$  にある。10 量体のスペクトルは Fig5.25(d) で示される。Lowest spin state のピークは  $45.57\text{ cm}^{-1}$ 、 $23.46\text{ cm}^{-1}$  と  $18.92\text{ cm}^{-1}$  にあり、Highest spin state の場合は  $30.39\text{ cm}^{-1}$ 、 $30.38\text{ cm}^{-1}$  と  $15.93\text{ cm}^{-1}$  にある。

スピクラスターの振動準位は赤外分光において、市販の観測装置の分解能が十分であり、容易に測定されることが分かる。

## 6 結論と今後の展望

### 6.1 結論

本研究ではハイブリッド汎関数法を用い、アルカリ金属原子スピクラスタについて理論的に解析し、更に実際のクラスター生成に向けたスピン偏極原子の生成も行った。

アルカリ金属原子スピクラスタ向けの最適計算法について、既存の 11 種類の計算法を比較し、実験値との相対誤差が最も小さいものを見つけた。それは **Lowest spin state** のクラスターに対して **B3LYP** 法であり、**Highest spin state** のクラスターに対して **B3P86** 法であることが分かった。

これらの計算法を用いクラスターサイズ 2 量体から 10 量体のクラスターに対して、構造最適化と振動解析を行い、最適構造を見つけた。その特徴として、予想通り構造はスピン状態に強く依存していることが分かった。更に **Highest spin state** では 5 量体以降では四面体を単位セルとしてクラスターが成長していることが分かった。そして **Lowest spin state** では 6 量体までは平面構造を取り、7 量体から立体構造を取る事がわかった。本来幾何学的に 4 量体からも立体構造を取ることが可能であるが、4 量体、5 量体、6 量体は依然として平面構造を有する理由として、平面構造の場合クーロン反発が弱く、より安定になるからである。しかし原子数の増加とともに、相関エネルギーから結合エネルギーへの寄与も増加している。相関エネルギー成分をより多く増やすために立体構造の方が良いため、7 量体以降では立体構造を有す。 **Highest spin state** の場合は 4 量体から立体構造が現れる。 **Highest spin state** の結合へ最も寄与しているエネルギー成分は交換エネルギーであるため、より多くの原子間の交換相互作用を取り入れるため立体構造を示すことになっている。

スピクラスタの安定性評価するために結合エネルギーを算出した。特徴としてスピン状態に反比例して結合エネルギーが減少することが分かる。それはスピン状態の増加によってよりエネルギーの高い分子軌道に電子が配置されるためクラスターのエネルギーが上昇し、結合エネルギーが減少する。そして、構成原子数の増加とともに結合エネルギーも増加していることが分かった。より多くの原子と相互作用することによってクラスターのエネルギーが減少し、より安定になる。 **Lowest spin state** について、その結合は相関相互作用によるものであることが分かった。 **Highest spin state** の場合は交換相互作用によるものであることが分かった。更に、交換相互作用を増す要因について、4 量体の分子軌道解析から *sp* 混成軌道の出現であることが分かった。したがって、 **Highest spin state** では混成軌道の出現によって交換エネルギーが低下し、それによってクラスターのトータルエネルギーも減少し、結合が現れる。

スピクラスタの生成に向けて、**non-wetting** 基板上での自己組織化プロセスを評価した。まず **Gibbs** 自由エネルギーの計算から **Lowest spin state** の場合は偶数個原子のクラスターが生成されやすく、 **Highest spin state** の場合は奇数個原子のクラスターが生成されやすい事が分かった。その理由として **Lowest spin state** では奇数個原子のクラスターは 1 つの **no-pair** 電子を有するためエネルギーが高くなり、偶数個の場合と比べて不安定であるから。更に、 **Gibbs** 自由エネルギーを用い、2 体反応によるクラスター形成プロセスも評価した。初期原子数は  $10^9$  個の場合、基板上でクラスターの自己組織化のみ形成されるクラスターについて、 **Lowest spin state** は 2 量体、3 量体、6 量体、8 量体と 12 量体の生成が可能である。その個数はそれぞれ  $10^8$  個、8 個、387 個、 $7.6 \times 10^4$  個と 2 個である。 **Highest spin state** の場合は温度に対する制限が非常に高いため、この条件では 2 量体の僅

か2個しか生成できない。

スピנקラスターの生成では高密度かつ低エネルギーの原子が必要のため、我々は磁気光学トラップを用い、 $10^9$  個/cm<sup>3</sup> のレーザー冷却原子を生成した。その温度は  $100\mu\text{K}$  程度である。生成時の真空度は  $10^{10}$  Torr である。その後、光ポンピング法を用い、冷却原子のスピン偏極を行った。Highest spin state クラスターを生成するためにスピン orientation 方式の Zeeman pumping を行い、100%の原子を同じスピン状態へ偏極することに成功した。Lowest spin state クラスターを生成するためにスピン alignment 方式の Zeeman pumping を行い、100%の原子をアップスピンとダウンスピンの両方へ偏極することができた。その比率は 46 : 54 であった。

## 6.2 今後の展望

このようなスピנקラスターはスピンの操作によって構造のコントロールが可能になり、超高密度の記録媒体として使えると考えられる。

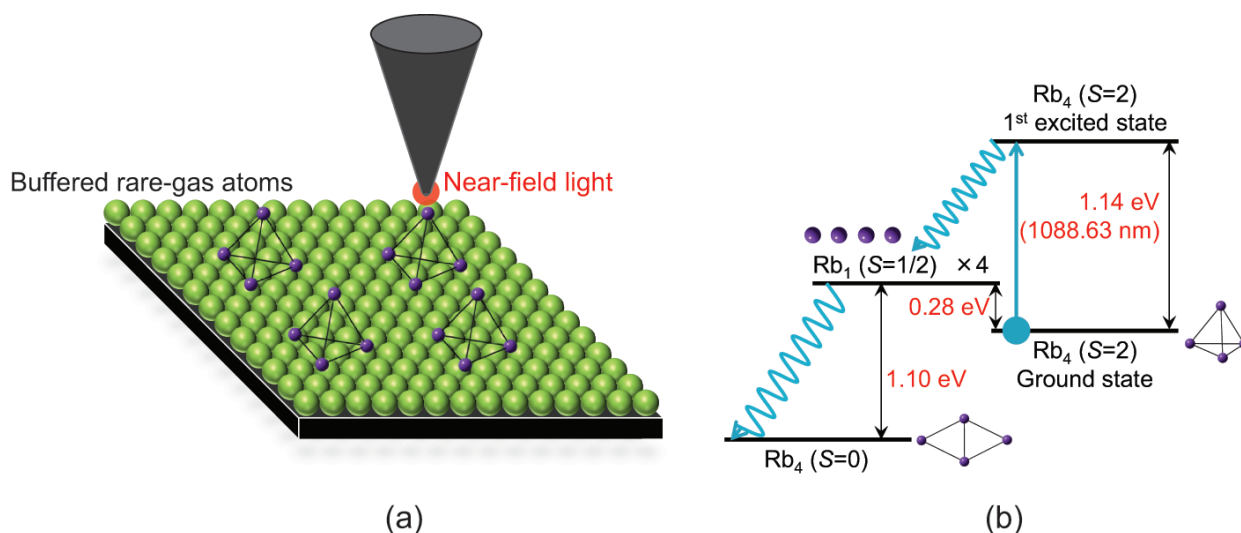


Figure 6.1 Structural change by using near-field light. (a) The sketch of the structural change process. (b) The energy levels of the Rb<sub>4</sub> in all spin states.

アルカリ金属原子スピנקラスターはナノサイズを有するため、伝搬光では回折限界によって個別のスピנקラスターに照射することができない。回折限界以下で用いられるのは近接場光である。Figure 6.1(a)にはそのイメージを示す。個別のスピנקラスターを励起することによって構造変化が起こり、それによって情報が記録されると思われる。Figure 6.1(b)にはその励起ルートを示す。Rb<sub>4</sub>量体の場合は Highest spin state にあるクラスターをその第一励起準位に励起することによって 1 eV 以上のエネルギーを与えることができる。しかし、Highest spin state の 4 量体の結合エネルギーは僅か 0.28 eV であるため、それ以上のエネルギーを吸収すると結合が切れ、解離してしまう。そうすると、4つの Rb 原子がバラバラの状態のエネルギー準位に緩和する。その後自己組織化によってよりエネルギーの低い菱型のクラスターと形成される。このように正四面体のクラスターから菱型のクラスターへの変換が行われることが可能である。スピנקラスターのサイズは 1 ナノメートル以下で

あるため、理論的に  $1 \text{ Pbit/inch}^2$  の超高密度記録媒体への応用が可能である。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、修士課程および博士課程あわせて5年間にわたってご指導ご鞭撻を賜った伊藤 治彦助教授には、本学へ入学するまでまったくの無知であった原子光学と量子化学の知識や技術、論文として研究をまとめる心構えや記述など不勉強な私に対し多くをご教唆いただきました。厚く御礼申し上げます。

また山梨大学の鳥養 映子教授には本研究に携わるにあたり、スピン交換相互作用の研究という長い歴史も持ちながらも未だに魅力的であり、サイエンス的にも有用で、いまなお発展し続けている分野へと導いていただいただけでなく、本研究を遂行するために必要で貴重な助言をいただき誠に感謝致します。

今回本論文の審査をしてくださった東京工業大学 宗片 比呂夫教授、梶川 浩太郎教授、渡辺 正裕准教授、菅原 聡准教授には論文の構成、科学的見地などさまざまのご指導をいただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

本研究室 OB の佐藤 知広博士、山田 俊吾氏には研究手法だけでなく、博士課程での研究の仕方について多くを学ばせていただきました。御礼申し上げます。

東京工業大学物理電子システム創造専攻の事務官岩松 瑞恵さん、元物理電子システム創造専攻事務官の石田 千香子さん、グローバル COE 拠点室の吉田 千佳子さんには大変お世話になりました。御礼申し上げます。

研究室同期の飯村 嘉揮氏、恵畑 亮氏、後輩の大木 宏晃氏、窪田 悠氏、佐川 研太氏、清水 徹也氏、成田 雄亮氏、ヴァ ヴッター氏、根岸 司氏、美細津 裕祐氏、ダルマパーラ・ヒマーシャ・ルクシャーニ氏、吉田 貴広氏、永井 弥夕氏、大田 逸郎氏には研究面で公私にわたり大いに助けられました。ありがとうございます。

また本研究はグローバル COE プログラム「フォトニクス集積コアエレクトロニクス」と卓越した大学院拠点形成支援補助「フォトニクス集積コアエレクトロニクス」の助成を受けました。とくに本プログラムにおける短期海外研修制度によって国際会議にて研究成果を発表させていただけたことに感謝いたします。

最後に長期にわたる学生生活を送ることに理解を示し、進学を認めて激励してくれた両親に感謝します。

## 参考文献

- 1) 茅 幸二 (1998) マイクロクラスター科学の新展開 第1章 pp: 1–3 学会出版センター ISBN: 4-7622-1897-9.
- 2) Miehle W, Kandler O, Leisner T, Echt O (1989) Mass spectrometric evidence for icosahedral structure in large rare gas clusters: Ar, Kr, Xe. J Chem Phys 91, 5940–5952. doi: 10.1063/1.457464
- 3) 菅野 暁、近藤 保、茅 幸二 (2002) 新しいクラスターの科学 第1章 pp: 1–14 講談社 ISBN: 4-06-153247-2.
- 4) Knight WD, Clemenger K, de Heer WA, Saunders WA, Chou MY, Cohen ML (1984) Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. Phys Rev Lett 52, 2141–2143. doi: 10.1103/PhysRevLett.52.2141
- 5) Herrmann A, Schumacher E (1978) Preparation and photoionization potentials of molecules of sodium, potassium, and mixed atoms. J Chem Phys 68, 2327–2336. doi: 10.1063/1.436003
- 6) Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE (1985)  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. Nature 318, 162–163. doi: 10.1038/318162a0
- 7) Cram DJ (1988) The design of molecular hosts, guests, and their complexes. Science 240, 760–767. doi: 10.1126/science.3283937
- 8) Reveles JU, Clayborne PA, Reber AC, Khanna SN, Pradhan K, Sen P, Pederson MR (2009) Designer magnetic superatoms. Nature Chemistry 1, 310–315. doi: 10.1038/nchem.249
- 9) Raty JY, Schwegler E, Bonev SA (2007) Electronic and structural transitions in dense liquid sodium. Nature 449, 448–451. doi: 10.1038/nature06123
- 10) Florez E, Fuentealba P (2009) A Theoretical Study of Alkali Metal Atomic Clusters: From  $Li_n$  to  $Cs_n$  ( $n = 2 - 8$ ). Int J Quant Chem 109:1080–1093. doi: 10.1002/qua.21906
- 11) Liu X, Ito H, Torikai E (2012) A numerical study of spin-dependent organization of alkali-metal atomic clusters using density-functional method. J Nanopart Res 14:1050. doi: 10.1007/s11051-012-1050-y
- 12) Visser SP, Danovich D, Wu W, Shaik S (2002) Ferromagnetic Bonding: Properties of High-Spin Lithium Clusters  $^{n+1}Li_n$  ( $n = 2 \sim 12$ ) Devoid of Electron Pairs. J Phys Chem A 106, 4961–4969. doi: 10.1021/jp014665e

- 13) Soldan P (2010) Potential energy surface for spin-polarized rubidium trimer. J Chem Phys 132, 234308. doi: 10.1063/1.3455710
- 14) Visser SP, Danovich D, Shaik S (2002) Ferromagnetic bonding in high-spin alkali-metal clusters. How does sodium compare to lithium?. Phys Chem Chem Phys 5, 158–164. doi: 10.1039/b207155j
- 15) Assadollahzadeh B, Schwerdtfeger P (2008) From clusters to the solid state: Global minimum structures for cesium clusters  $\text{Cs}_n$  ( $n=2-20, \infty$ ) and their electronic properties. Phys Rev B 78, 245423. doi: 10.1103/PhysRevB.78.245423
- 16) Theisen M, Lackner F, Ernst WE (2011) Rb and Cs Oligomers in Different Spin Configurations on Helium Nanodroplets. J Phys Chem A 115, 7005–7009. doi: 10.1021/jp112223k
- 17) Goll E, Werner H-J, Stoll H, Leininger T, Gori-Giorgi P, Savin A (2006) short-range gradient-corrected spin density functional in combination with long-range coupled-cluster methods: Application to alkali-metal rare-gas dimers. Chem Phys 329, 276–282. doi: 10.1016/j.chemphys.2006.05.020
- 18) Barranco M, Guilleumas M, Hernandez ES, Mayol R, Pi M, Szybisz L (2003) From nonwetting to prewetting: The asymptotic behavior of  $^4\text{He}$  drops on alkali substrates. Phys Rev B 68, 024515. doi: 10.1103/PhysRevB.68.024515
- 19) 中島 隆人 (2009) 量子化学-分子軌道法の理解のために- 第4章 pp: 56–68 裳華房 ISBN: 978-4-7853-3225-9.
- 20) Parr RG, Yang W (1996) 原子・分子の密度汎関数法 第3章 pp: 49–69 Springer-Verlag Tokyo ISBN: 4-431-70722-0.
- 21) Hohenberg P, Kohn W (1964) Inhomogeneous Electron Gas. Phys Rev 136, pp: B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- 22) Kohn W, Sham LJ (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys Rev 140, pp: A1133–A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
- 23) Dirac PAM (1930) Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. Proc Cambridge Phil Soc 26, pp: 376–385. doi: 10.1017/S0305004100016108
- 24) Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Can J Phys 58, pp: 1200–1211. doi: 10.1139/p80-159

- 25) Koch W, Holthausen MC (2000) A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Chapter 6 pp: 75–78 Wiley-vch ISBN: 3-527-29918-1.
- 26) Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38, 3098–3100. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- 27) Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37, 785–789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- 28) Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648–5652. doi: 10.1063/1.464913
- 29) Liptak MD, Shields GC (2005) Comparison of Density Functional Theory Predictions of Gas-Phase Deprotonation Data. *Int J Quant Chem* 105: 580–587. doi: 10.1002/qua.20686
- 30) Becke AD (1996) Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. *J Chem Phys* 104: 1040–1046. doi: 10.1063/1.470829
- 31) Perdew JP, Ernzerhof M, Burke K (1996) Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J Chem Phys* 105: 9982–9985. doi: 10.1063/1.472933
- 32) Becke AD (1993) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 98:5648–5652. doi: 10.1063/1.464913
- 33) Perdew JP (1986) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 33: 8822–8824. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8822
- 34) Perdew JP, Wang Y (1992) Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 45:13244–13249. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244
- 35) Adamo C, Barone V (1997) Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models. *J Chem Phys* 108, 664–675. doi: 10.1063/1.475428.
- 36) Pople JA, Head-Gordon M, Raghavachari K (1987) Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *J Chem Phys* 87, 5968–5975. doi: 10.1063/1.453520.

- 37) Adamo C, Barone V (1999) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J Chem Phys* 110, 6158–6170. doi: 10.1063/1.478522.
- 38) Jahn HA, Teller E (1937) Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy. *Proc R Soc Lond A* 161, 220–235. doi: 10.1098/rspa.1937.0142.
- 39) Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys* 82, 299–310. doi: 10.1063/1.448975.
- 40) Cundari TR, Stevens WJ (1993) Effective core potential methods for the lanthanides. *J Chem Phys* 98, 5555–5565. doi: 10.1063/1.464902.
- 41) Fuentealba P, Preuss H, Stoll H, Szentpaly LV (1982) A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds. *Chem Phys Letters* 89, 418–422. doi: 10.1016/0009-2614(82)80012-2.
- 42) Beser B, Sovkov VB, Bai J, Ahmed EH, Tsai CC, Xie F, Li L, Ivanov VS, Lyyra AM (2009) Experimental investigation of the  $^{85}\text{Rb}_2$  a  $^3\Sigma_u^+$  triplet ground state: Multiparameter Morse long range potential analysis. *J Chem Phys* 131:094505. doi: 10.1063/1.3194290.
- 43) Xie F, Sovkov VB, Lyyra AM, Li D, Ingram S, Bai J, Ivanov VS, Magnier S, Li L (2009) Experimental investigation of the  $\text{Cs}_2$  a  $^3\Sigma_u^+$  triplet ground state: Multiparameter Morse long range potential analysis. *J Chem Phys* 130:051102. doi: 10.1063/1.3075580.
- 44) Theisen M, Lackner F, Ernst WE (2011) Rb and Cs Oligomers in Different Spin Configurations on Helium Nanodroplets. *J Phys Chem A* 115, 7005–7009. doi: 10.1021/jp112223k.
- 45) 村田 好正、尾関 雅志、野崎 眞次 (1999) 自己組織化プロセス技術 培風館.
- 46) 村田 好正 (2003) 表面物理学 浅倉書店.
- 47) Evance E, Chan M (1996) *Physics World* Vol.9 No.4.

## 本研究に関連する論文等

### 論文誌

- Xuan Liu, Haruhiko Ito, Eiko Torikai, “ A Numerical Study of Spin-dependent Organization of Alkali-metal Atomic Clusters using Density-functional Method ” , Journal of Nanoparticle Research, Volume 14, Number 8, 1050 (2012). doi: 10.1007/s11051-012-1050-y.
- Xuan Liu, Haruhiko Ito, Eiko Torikai, “ A Density Functional Analysis on Formation of Rubidium and Cesium Atomic Clusters in the Highest Spin State ” , Bulletin of the Chemical Society of Japan, Volume 86, Number 11 (2013). doi: 10.1246/bcsj.20130165.
- Xuan Liu, Haruhiko Ito, Eiko Torikai, “Exchange-Correlation Interaction and AO-Hybridization of Alkali-Metal Atomic Clusters ” , Journal of Physical Chemistry A. doi: 10.1021/jp4074575.

### 国際会議

- X. Liu, T. Asami, H. Ito, Spin polarization of cold Rb atoms for generation of spin clusters, The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, V-BW2, International Convention Center Jeju Korea, 25 Nov. 2009.
- X. Liu, K. Sagawa, H. Ito, Toward local optical control of spin clusters, The 11th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, O-93, Peking University Beijing China, 1. Sep. 2010.
- X. Liu, T. Sato, H. Ohki, K. Sagawa, H. Ito, Dependence of wavelength on generation of near-field lights at a nano-slit, The 12th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, MoP-028, Donostia-San Sebastian Basque Country, Spain. 3. Sep. 2012.
- X. Liu, H. Ito, Generation of spin-polarized atomic clusters: high-precision calculations with modified SV5LYP method, SPIE Optics + Photonics 2013, 8811-66, San Diego, California, USA, 28 Aug. 2013.
- K. Sagawa, X. Liu, H. Ito, Atomic funnel with evanescent light enhanced by surface plasmon, The 9th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Singapore, 5. July. 2013.

### 国内学会

- 劉カン, 浅見貴志、伊藤治彦、スピנקラスターの局所光制御に向けて：スピン 1 重項-3 重項形状変化、第 57 回応用物理学関係連合講演会、18a-P4-1、東海大学、2010 年 3 月
- 劉カン, 伊藤治彦、スピנקラスターの自己組織化における平面構造と立体構造の成り立ち、第 58 回応用物理学関係連合講演会、24p-BC-11、神奈川工科大学、2011 年 3 月

- 劉カン, 伊藤治彦、近接場光を用いた原子系の制御・操作、第2回先端フォトニクスシンポジウム、7、日本学術会議、2011年10月
- 劉カン, 伊藤治彦、Highest spin 状態におけるスピנקラスター形成、第59回応用物理学関係連合講演会、16a-B11-7、早稲田大学、2012年3月
- 劉カン, 伊藤治彦、スピנקラスター形成の熱力学的考察、第60回応用物理学関係連合講演会、30p-A7-4、神奈川工科大学、2013年3月
- 浅見貴志、劉カン, 伊藤治彦、スピנקラスターの局所光制御に向けてII: レーザー冷却原子のスピン偏極、第57回応用物理学関係連合講演会、18a-P4-2、東海大学、2010年3月

## Appendix

本研究で計算された具体的な数値データや手法の説明などを Appendix にまとめる。

### A スピン依存結合エネルギー

平面構造の  ${}^6\text{Li}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.1 に示す。

Table A.1 Binding energies of  ${}^6\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2    | n=3    | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.4433 | 0.4682 | 0.6156 | 0.6476 | 0.7068 | 0.6504 | 0.7236 |
| $S=1$ (3/2) | 0.0055 | 0.0798 | 0.3766 | 0.4026 | 0.6425 | 0.5244 | 0.6319 |
| $S=2$ (5/2) |        |        | 0.1031 | 0.1415 | 0.3930 | 0.3785 | 0.5522 |
| $S=3$ (7/2) |        |        |        |        | 0.1971 | 0.1896 | 0.4138 |
| $S=4$       |        |        |        |        |        |        | 0.2227 |

平面構造の  ${}^7\text{Li}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.2 に示す。

Table A.2 Binding energies of  ${}^7\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2    | n=3    | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.4441 | 0.4693 | 0.6172 | 0.6493 | 0.7087 | 0.6521 | 0.7255 |
| $S=1$ (3/2) | 0.0057 | 0.0807 | 0.3782 | 0.4042 | 0.6442 | 0.5261 | 0.6338 |
| $S=2$ (5/2) |        |        | 0.1045 | 0.1428 | 0.3946 | 0.3801 | 0.5539 |
| $S=3$ (7/2) |        |        |        |        | 0.1987 | 0.1910 | 0.4159 |
| $S=4$       |        |        |        |        |        |        | 0.2242 |

平面構造の  $^{23}\text{Na}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.3 に示す。

Table A.3 Binding energies of  $^{23}\text{Na}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2    | n=3    | n=4    | n=5     | n=6    | n=7     | n=8     |
|-------------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|
| $S=0$ (1/2) | 0.3717 | 0.3308 | 0.4211 | 0.4577  | 0.5257 | 0.4887  | 0.5194  |
| $S=1$ (3/2) | 0.0001 | 0.0004 | 0.3436 | 0.2712  | 0.4489 | 0.3673  | 0.4702  |
| $S=2$ (5/2) |        |        | 0.0003 | -0.1189 | 0.2454 | 0.2255  | 0.3668  |
| $S=3$ (7/2) |        |        |        |         | 0.0004 | -0.0533 | 0.1863  |
| $S=4$       |        |        |        |         |        |         | -0.0531 |

平面構造の  $^{39}\text{K}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.4 に示す。

Table A.4 Binding energies of  $^{39}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2     | n=3    | n=4    | n=5    | n=6     | n=7     | n=8    |
|-------------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.2506  | 0.2313 | 0.2905 | 0.3223 | 0.3679  | 0.3436  | 0.3505 |
| $S=1$ (3/2) | -0.0006 | 0.0048 | 0.2431 | 0.1979 | 0.3159  | 0.2735  | 0.3328 |
| $S=2$ (5/2) |         |        | 0.0053 | 0.0078 | 0.1841  | 0.1771  | 0.2757 |
| $S=3$ (7/2) |         |        |        |        | -0.0443 | -0.0163 | 0.1473 |
| $S=4$       |         |        |        |        |         |         | 0.0115 |

平面構造の  $^{40}\text{K}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.5 に示す。

Table A.5 Binding energies of  $^{40}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2     | n=3    | n=4    | n=5    | n=6     | n=7     | n=8    |
|-------------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.2507  | 0.2314 | 0.2905 | 0.3224 | 0.3680  | 0.3437  | 0.3506 |
| $S=1$ (3/2) | -0.0006 | 0.0048 | 0.2431 | 0.1980 | 0.3159  | 0.2735  | 0.3329 |
| $S=2$ (5/2) |         |        | 0.0053 | 0.0078 | 0.1842  | 0.1772  | 0.2758 |
| $S=3$ (7/2) |         |        |        |        | -0.0442 | -0.0162 | 0.1473 |
| $S=4$       |         |        |        |        |         |         | 0.0116 |

平面構造の  $^{41}\text{K}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.6 に示す。

Table A.6 Binding energies of  $^{41}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2     | n=3    | n=4    | n=5    | n=6     | n=7     | n=8    |
|-------------|---------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.2507  | 0.2314 | 0.2906 | 0.3224 | 0.3681  | 0.3437  | 0.3507 |
| $S=1$ (3/2) | -0.0006 | 0.0048 | 0.2432 | 0.1980 | 0.3160  | 0.2736  | 0.3330 |
| $S=2$ (5/2) |         |        | 0.0053 | 0.0078 | 0.1842  | 0.1772  | 0.2759 |
| $S=3$ (7/2) |         |        |        |        | -0.0442 | -0.0162 | 0.1474 |
| $S=4$       |         |        |        |        |         |         | 0.0116 |

平面構造の  $^{85}\text{Rb}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.7 に示す。

Table A.7 Binding energies of  $^{85}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2     | n=3    | n=4     | n=5     | n=6     | n=7     | n=8    |
|-------------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.2247  | 0.2022 | 0.2341  | 0.2656  | 0.3114  | 0.2827  | 0.3086 |
| $S=1$ (3/2) | -0.0004 | 0.0000 | 0.1962  | 0.1526  | 0.2565  | 0.2106  | 0.2570 |
| $S=2$ (5/2) |         |        | -0.0008 | -0.0001 | 0.1417  | 0.1179  | 0.2172 |
| $S=3$ (7/2) |         |        |         |         | -0.0000 | -0.0003 | 0.1074 |
| $S=4$       |         |        |         |         |         |         | 0.0002 |

平面構造の  $^{87}\text{Rb}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.8 に示す。

Table A.8 Binding energies of  $^{87}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2     | n=3    | n=4     | n=5     | n=6     | n=7     | n=8    |
|-------------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.2247  | 0.2022 | 0.2341  | 0.2656  | 0.3114  | 0.2827  | 0.3087 |
| $S=1$ (3/2) | -0.0003 | 0.0000 | 0.1963  | 0.1527  | 0.2566  | 0.2107  | 0.2571 |
| $S=2$ (5/2) |         |        | -0.0008 | -0.0001 | 0.1418  | 0.1180  | 0.2172 |
| $S=3$ (7/2) |         |        |         |         | -0.0000 | -0.0003 | 0.1074 |
| $S=4$       |         |        |         |         |         |         | 0.0002 |

平面構造の  $^{133}\text{Cs}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.9 に示す。

Table A.9 Binding energies of  $^{133}\text{Cs}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz

|             | n=2    | n=3    | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) | 0.1861 | 0.1705 | 0.1957 | 0.2257 | 0.2653 | 0.2410 | 0.2635 |
| $S=1$ (3/2) | 0.0019 | 0.0047 | 0.1662 | 0.1317 | 0.2191 | 0.1813 | 0.2224 |
| $S=2$ (5/2) |        |        | 0.0057 | 0.0068 | 0.1243 | 0.1039 | 0.1876 |
| $S=3$ (7/2) |        |        |        |        | 0.0074 | 0.0075 | 0.0969 |
| $S=4$       |        |        |        |        |        |        | 0.0082 |

立体構造の  $^6\text{Li}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.10 に示す。

Table A.10 Binding energies of  $^6\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.6526 | 0.7196 | 0.7999 | 0.8294 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.5912 | 0.7104 | 0.7023 | 0.7758 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.2026 | 0.1933 | 0.5646 | 0.5404 | 0.6905 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.2242 | 0.2489 | 0.5462 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.2816 |

立体構造の  ${}^7\text{Li}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.11 に示す。

Table A.11 Binding energies of  ${}^7\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.6544 | 0.7215 | 0.8022 | 0.8317 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.5933 | 0.7125 | 0.7045 | 0.7780 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.2042 | 0.1946 | 0.5667 | 0.5423 | 0.6928 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.2261 | 0.2507 | 0.5484 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.2835 |

立体構造の  ${}^{23}\text{Na}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.12 に示す。

Table A.12 Binding energies of  ${}^{23}\text{Na}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6     | n=7     | n=8     |
|-------------|-----|-----|--------|--------|---------|---------|---------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.4011 | 0.5147  | 0.5322  | 0.5733  |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.3504 | 0.4544  | 0.4395  | 0.4923  |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0039 | 0.0010 | 0.2906  | 0.2689  | 0.4093  |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | -0.0001 | -0.0036 | 0.2489  |
| $S=4$       |     |     |        |        |         |         | -0.0009 |

立体構造の  $^{39}\text{K}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.13 に示す。

Table A.13 Binding energies of  $^{39}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.2867 | 0.3592 | 0.3774 | 0.4046 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.2528 | 0.3242 | 0.3152 | 0.3616 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0267 | 0.0251 | 0.2175 | 0.2063 | 0.3022 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.0261 | 0.0313 | 0.1975 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.0308 |

立体構造の  $^{40}\text{K}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.14 に示す。

Table A.14 Binding energies of  $^{40}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.2867 | 0.3592 | 0.3775 | 0.4047 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.2529 | 0.3242 | 0.3152 | 0.3616 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0268 | 0.0252 | 0.2176 | 0.2064 | 0.3022 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.0262 | 0.0313 | 0.1976 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.0308 |

立体構造の  $^{41}\text{K}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.15 に示す。

Table A.15 Binding energies of  $^{41}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.2868 | 0.3593 | 0.3776 | 0.4048 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.2529 | 0.3243 | 0.3153 | 0.3617 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0268 | 0.0252 | 0.2177 | 0.2064 | 0.3023 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.0262 | 0.0314 | 0.1976 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.0309 |

立体構造の  $^{85}\text{Rb}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.16 に示す。

Table A.16 Binding energies of  $^{85}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.2235 | 0.2965 | 0.3045 | 0.3318 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.1951 | 0.2567 | 0.2480 | 0.2910 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0040 | 0.0005 | 0.1689 | 0.1531 | 0.2326 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.0004 | 0.0023 | 0.1407 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.0047 |

立体構造の  $^{87}\text{Rb}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.17 に示す。

Table A.17 Binding energies of  $^{87}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.2235 | 0.2965 | 0.3046 | 0.3319 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.1951 | 0.2568 | 0.2480 | 0.2910 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0040 | 0.0005 | 0.1689 | 0.1532 | 0.2326 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.0004 | 0.0024 | 0.1407 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.0047 |

立体構造の  $^{133}\text{Cs}_2$  量体から 8 量体の結合エネルギーを算出し、TableA.18 に示す。

Table A.18 Binding energies of  $^{133}\text{Cs}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz

|             | n=2 | n=3 | n=4    | n=5    | n=6    | n=7    | n=8    |
|-------------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |        | 0.1925 | 0.2528 | 0.2640 | 0.2873 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |        | 0.1703 | 0.2227 | 0.2155 | 0.2529 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 0.0121 | 0.0087 | 0.1494 | 0.1388 | 0.2039 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |        |        | 0.0103 | 0.0129 | 0.1295 |
| $S=4$       |     |     |        |        |        |        | 0.0151 |

## B スピン依存結合距離

平面構造の  ${}^6\text{Li}$  と  ${}^7\text{Li}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.1 と TableB.2 に示す。

Table B.1 Bond lengths of  ${}^6\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 2.70 | 2.75 | 3.01 | 2.98 | 2.97 | 3.38 | 3.13 |
| $S=1$ (3/2) | 3.75 | 3.09 | 2.85 | 2.78 | 3.01 | 2.99 | 2.98 |
| $S=2$ (5/2) |      |      | 2.86 | 3.04 | 2.97 | 2.94 | 3.00 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      | 3.20 | 3.13 | 3.09 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 3.26 |

Table B.2 Bond lengths of  ${}^7\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 2.70 | 2.75 | 3.01 | 2.98 | 2.97 | 3.38 | 3.09 |
| $S=1$ (3/2) | 3.75 | 3.09 | 2.85 | 2.78 | 3.05 | 2.99 | 2.98 |
| $S=2$ (5/2) |      |      | 2.86 | 3.04 | 2.97 | 2.94 | 3.00 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      | 3.20 | 3.13 | 3.16 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 3.26 |

立体構造の  ${}^6\text{Li}$  と  ${}^7\text{Li}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.3 と TableB.4 に示す。

Table B.3 Bond lengths of  ${}^6\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 2.99 | 3.15 | 3.02 | 2.97 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 2.87 | 2.91 | 3.09 | 2.96 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 2.93 | 3.00 | 3.07 | 3.21 | 3.29 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      | 2.97 | 3.22 | 3.37 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 3.38 |

Table B.4 Bond lengths of  ${}^7\text{Li}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 2.99 | 3.15 | 3.02 | 2.98 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 2.87 | 2.91 | 3.09 | 2.96 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 2.93 | 3.00 | 3.07 | 3.21 | 3.29 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      | 2.97 | 3.22 | 3.37 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 3.38 |

平面構造と立体構造の  $^{23}\text{Na}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.5 と TableB.6 に示す。

Table B.5 Bond lengths of  $^{23}\text{Na}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2  | n=3   | n=4   | n=5  | n=6   | n=7  | n=8  |
|-------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 3.04 | 3.21  | 3.49  | 3.39 | 3.38  | 3.39 | 3.84 |
| $S=1$ (3/2) | 9.41 | 10.96 | 3.35  | 4.01 | 3.49  | 3.70 | 3.62 |
| $S=2$ (5/2) |      |       | 12.73 |      | 3.71  | 3.68 | 3.89 |
| $S=3$ (7/2) |      |       |       |      | 11.57 |      | 4.06 |
| $S=4$       |      |       |       |      |       |      |      |

Table B.6 Bond lengths of  $^{23}\text{Na}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 3.58 | 3.59 | 3.51 | 3.73 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 3.40 | 3.35 | 3.47 | 3.59 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 4.10 | 4.59 | 3.63 | 4.02 | 4.88 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      |      |      | 4.48 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      |      |

平面構造と立体構造の  $^{39}\text{K}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.7 と TableB.8 に示す。

Table B.7 Bond lengths of  $^{39}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 3.97 | 4.19 | 4.48 | 4.36 | 4.33 | 4.78 | 4.67 |
| $S=1$ (3/2) |      | 5.36 | 4.31 | 4.98 | 4.47 | 5.52 | 4.68 |
| $S=2$ (5/2) |      |      | 5.57 | 5.29 | 4.67 | 4.64 | 4.68 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      |      |      | 4.95 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 5.30 |

Table B.8 Bond lengths of  $^{39}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 4.65 | 4.54 | 4.45 | 4.71 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 4.37 | 4.50 | 4.46 | 4.63 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 4.91 | 5.25 | 5.01 | 5.31 | 4.57 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      |      | 4.93 | 4.93 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 5.09 |

平面構造と立体構造の  $^{40}\text{K}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.9 と TableB.10 に示す。

Table B.9 Bond lengths of  $^{40}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 3.97 | 4.19 | 4.48 | 4.36 | 4.33 | 4.78 | 4.67 |
| $S=1$ (3/2) |      | 5.36 | 4.31 | 4.98 | 4.47 | 5.52 | 4.68 |
| $S=2$ (5/2) |      |      | 5.57 | 5.29 | 4.67 | 4.64 | 4.67 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      |      |      | 4.95 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 5.50 |

Table B.10 Bond lengths of  $^{40}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 4.65 | 4.54 | 4.51 | 4.71 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 4.37 | 4.50 | 4.46 | 4.63 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 4.91 | 5.25 | 5.01 | 5.31 | 4.57 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      |      | 5.20 | 4.93 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 5.09 |

平面構造と立体構造の  $^{41}\text{K}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.11 と TableB.12 に示す。

Table B.11 Bond lengths of  $^{41}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 3.97 | 4.19 | 4.48 | 4.36 | 4.33 | 4.78 | 4.67 |
| $S=1$ (3/2) |      | 5.36 | 4.31 | 4.98 | 4.47 | 4.40 | 4.69 |
| $S=2$ (5/2) |      |      | 5.57 | 5.30 | 4.67 | 4.64 | 4.68 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      |      |      | 4.95 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 5.51 |

Table B.12 Bond lengths of  $^{41}\text{K}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df)

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 4.65 | 4.54 | 4.51 | 4.71 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 4.37 | 4.50 | 4.46 | 4.63 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 4.91 | 5.25 | 5.01 | 5.31 | 4.57 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      |      | 5.04 | 4.93 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 5.09 |

平面構造と立体構造の  $^{85}\text{Rb}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.13 と TableB.14 に示す。

Table B.13 Bond lengths of  $^{85}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 4.24 | 4.50 | 4.85 | 4.69 | 4.66 | 5.32 | 4.69 |
| $S=1$ (3/2) |      | 7.54 | 4.67 | 5.69 | 4.86 | 5.34 | 4.92 |
| $S=2$ (5/2) |      |      |      |      | 5.22 | 5.18 | 5.13 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      |      |      | 5.87 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 6.79 |

Table B.14 Bond lengths of  $^{85}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 5.11 | 4.91 | 4.96 | 4.91 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 4.77 | 4.89 | 4.94 | 4.92 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 5.98 | 6.76 | 5.86 | 5.82 | 5.21 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      | 6.70 | 6.68 | 5.72 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 6.35 |

平面構造と立体構造の  $^{87}\text{Rb}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.15 と TableB.16 に示す。

Table B.15 Bond lengths of  $^{87}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 4.24 | 4.50 | 4.85 | 4.69 | 4.66 | 5.32 | 4.69 |
| $S=1$ (3/2) |      | 7.34 | 4.67 | 5.69 | 4.86 | 5.34 | 4.92 |
| $S=2$ (5/2) |      |      |      |      | 5.22 | 5.18 | 4.96 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      |      |      | 5.87 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 6.83 |

Table B.16 Bond lengths of  $^{87}\text{Rb}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 5.11 | 4.91 | 4.80 | 4.91 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 4.77 | 4.89 | 4.94 | 4.92 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 5.98 | 6.76 | 5.88 | 5.68 | 5.21 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      | 6.70 | 6.68 | 5.72 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 6.35 |

平面構造と立体構造の  $^{133}\text{Cs}_2$  量体から 8 量体の平均結合距離を算出し、TableB.17 と TableB.18 に示す。

Table B.17 Bond lengths of  $^{133}\text{Cs}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2  | n=3  | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) | 4.74 | 5.03 | 5.40 | 5.22 | 5.18 | 5.89 | 5.22 |
| $S=1$ (3/2) | 7.51 | 7.12 | 5.20 | 6.31 | 5.41 | 5.72 | 5.55 |
| $S=2$ (5/2) |      |      | 7.25 | 7.09 | 5.81 | 5.68 | 5.74 |
| $S=3$ (7/2) |      |      |      |      | 6.93 | 7.20 | 6.43 |
| $S=4$       |      |      |      |      |      |      | 7.25 |

Table B.18 Bond lengths of  $^{133}\text{Cs}_n$  spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz

|             | n=2 | n=3 | n=4  | n=5  | n=6  | n=7  | n=8  |
|-------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $S=0$ (1/2) |     |     |      | 5.66 | 5.42 | 5.52 | 5.62 |
| $S=1$ (3/2) |     |     |      | 5.31 | 5.43 | 5.50 | 5.46 |
| $S=2$ (5/2) |     |     | 6.51 | 7.08 | 6.16 | 6.49 | 5.69 |
| $S=3$ (7/2) |     |     |      |      | 7.02 | 7.09 | 6.18 |
| $S=4$       |     |     |      |      |      |      | 6.73 |

## C 計算法比較

各計算法を用い、Rb<sub>2</sub> 量体の結合エネルギーと結合距離を算出し、実験値との相対誤差を TableC.1 に示す。

Table C.1 Various calculation values of Rb dimer binding energy in units of eV and bond length in units of angstrom.

|          | Binding energy |         |          |        | Bond length |         |          |        |
|----------|----------------|---------|----------|--------|-------------|---------|----------|--------|
|          | Lanl2dz        | Lanl2mb | CEP-121G | SDDAll | Lanl2DZ     | Lanl2MB | CEP-121G | SDDAll |
| B1LYP    | −0.000         | −0.000  | −0.000   | −0.000 | 12.83       | 13.64   | 13.64    | 13.19  |
| B3P86    | 0.030          | 0.014   | 0.020    | 0.008  | 5.98        | 6.69    | 6.21     | 6.41   |
| B3PW91   | 0.015          | 0.004   | 0.011    | 0.001  | 6.21        | 6.99    | 6.31     | 6.64   |
| B3LYP    | −0.001         | −0.000  | −0.000   | −0.000 | 7.66        | 13.72   | 13.51    | 12.74  |
| mPW1LYP  | 0.001          | 0.001   | 0.000    | 0.001  | 9.37        | 9.80    | 11.17    | 10.72  |
| mPW1PW91 | 0.018          | 0.007   | 0.014    | 0.006  | 6.21        | 6.95    | 6.31     | 6.60   |
| PW91PW91 | 0.029          | 0.015   | 0.027    | 0.013  | 6.03        | 6.70    | 6.11     | 6.39   |
| CCSD(T)  | 0.017          | 0.016   | 0.016    | 0.015  | 6.88        | 7.28    | 6.91     | 7.09   |
| PBEPBE   | 0.026          | 0.012   | 0.025    | 0.010  | 6.06        | 6.76    | 6.11     | 6.46   |
| PBE1PBE  | 0.021          | 0.011   | 0.018    | 0.010  | 6.20        | 6.90    | 6.28     | 6.57   |

各計算法を用い、Cs<sub>2</sub> 量体の結合エネルギーと結合距離を算出し、実験値との相対誤差を TableC.2 に示す。

Table C.2 Various calculation values of Cs dimer binding energy in units of eV and bond length in units of angstrom.

|          | Binding energy |         |          |        | Bond length |         |          |        |
|----------|----------------|---------|----------|--------|-------------|---------|----------|--------|
|          | Lanl2dz        | Lanl2mb | CEP-121G | SDDAll | Lanl2DZ     | Lanl2MB | CEP-121G | SDDAll |
| B1LYP    | −0.001         | 0.000   | 0.000    | 0.000  | 8.70        | 15.27   | 14.31    | 13.64  |
| B3P86    | 0.039          | 0.020   | 0.022    | 0.006  | 6.45        | 7.05    | 6.75     | 6.79   |
| B3PW91   | 0.021          | 0.008   | 0.014    | 0.000  | 6.72        | 7.33    | 6.84     | 7.16   |
| B3LYP    | 0.004          | −0.001  | −0.003   | 0.000  | 7.51        | 8.56    | 7.95     | 12.97  |
| mPW1LYP  | 0.003          | 0.000   | 0.000    | 0.001  | 8.10        | 9.22    | 11.84    | 10.95  |
| mPW1PW91 | 0.024          | 0.012   | 0.018    | 0.004  | 6.71        | 7.31    | 6.84     | 7.06   |
| PW91PW91 | 0.035          | 0.020   | 0.029    | 0.013  | 6.50        | 7.09    | 6.69     | 6.80   |
| CCSD(T)  | 0.018          | 0.018   | 0.021    | 0.013  | 7.47        | 7.78    | 7.37     | 7.80   |
| PBEPBE   | 0.029          | 0.010   | 0.025    | 0.009  | 6.49        | 7.31    | 6.70     | 6.87   |
| PBE1PBE  | 0.026          | 0.014   | 0.022    | 0.008  | 6.72        | 7.29    | 6.82     | 7.02   |

各計算法を用い、Rb<sub>3</sub> と Cs<sub>3</sub> 量体の結合エネルギーを算出し、実験値との相対誤差を TableC.3 に示す。

Table C.3 Various calculation values of Rb and Cs trimer binding energy in units of eV.

|          | Rb      |         |          |        | Cs      |         |          |        |
|----------|---------|---------|----------|--------|---------|---------|----------|--------|
|          | Lanl2dz | Lanl2mb | CEP-121G | SDDAll | Lanl2DZ | Lanl2MB | CEP-121G | SDDAll |
| B1LYP    | -0.001  | -0.001  | -0.001   | 0.000  | -0.003  | -0.001  | -0.001   | -0.001 |
| B3P86    | 0.106   | 0.055   | 0.076    | 0.040  | 0.130   | 0.076   | 0.080    | 0.032  |
| B3PW91   | 0.066   | 0.024   | 0.052    | 0.022  | 0.084   | 0.040   | 0.060    | 0.013  |
| B3LYP    | 0.000   | -0.001  | 0.000    | 0.000  | 0.015   | -0.004  | -0.005   | -0.001 |
| mPW1LYP  | 0.002   | 0.001   | 0.001    | 0.001  | 0.007   | 0.000   | 0.001    | 0.001  |
| mPW1PW91 | 0.076   | 0.034   | 0.062    | 0.036  | 0.093   | 0.050   | 0.071    | 0.027  |
| PW91PW91 | 0.105   | 0.057   | 0.095    | 0.054  | 0.122   | 0.074   | 0.100    | 0.049  |
| CCSD(T)  | 0.068   | 0.046   | 0.064    | 0.063  | 0.070   | 0.052   | 0.078    | 0.051  |
| PBEPBE   | 0.097   | 0.049   | 0.091    | 0.042  | 0.107   | 0.052   | 0.094    | 0.040  |
| PBE1PBE  | 0.084   | 0.043   | 0.073    | 0.046  | 0.098   | 0.058   | 0.082    | 0.037  |

## D 交換相関エネルギーと結合エネルギーの関係

Lowest spin state 及び Highest spin state におけるクラスターの結合エネルギーと交換相関エネルギーの関係を TableD.1 と TableD.2 に示す。

Table D.1 Calculated binding energies ( $E_B$ ), exchange energy differences ( $E_X$ ) and correlation energy differences ( $E_C$ ) for  $\text{Li}_n$ ,  $\text{Na}_n$ ,  $\text{K}_n$ ,  $\text{Rb}_n$  and  $\text{Cs}_n$  clusters in the lowest spin state. Units of all energies are eV. All data in this table is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) for  $\text{Li}_n$ ,  $\text{Na}_n$ ,  $\text{K}_n$  and B3LYP/Lanl2dz for  $\text{Rb}_n$ ,  $\text{Cs}_n$

|    | Li    |       |       | Na    |       |       | K     |       |       | Rb    |       |       | Cs    |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ |
| 2  | 0.44  | -0.01 | 0.36  | 0.37  | -0.08 | 0.33  | 0.25  | -0.07 | 0.27  | 0.22  | 0.02  | 0.27  | 0.19  | 0.00  | 0.24  |
| 3  | 0.47  | 0.16  | 0.32  | 0.33  | -0.03 | 0.28  | 0.23  | -0.03 | 0.23  | 0.20  | 0.03  | 0.22  | 0.17  | 0.03  | 0.20  |
| 4  | 0.62  | 0.17  | 0.41  | 0.42  | -0.01 | 0.36  | 0.29  | 0.00  | 0.30  | 0.25  | 0.04  | 0.28  | 0.21  | 0.04  | 0.25  |
| 5  | 0.65  | 0.26  | 0.41  | 0.46  | 0.03  | 0.34  | 0.32  | 0.03  | 0.27  | 0.27  | 0.07  | 0.27  | 0.23  | 0.08  | 0.24  |
| 6  | 0.72  | 0.19  | 0.44  | 0.53  | 0.03  | 0.38  | 0.36  | 0.01  | 0.31  | 0.31  | 0.08  | 0.30  | 0.27  | 0.08  | 0.27  |
| 7  | 0.80  | 0.29  | 0.45  | 0.53  | 0.07  | 0.38  | 0.38  | 0.05  | 0.31  | 0.30  | 0.11  | 0.30  | 0.26  | 0.13  | 0.28  |
| 8  | 0.83  | 0.28  | 0.47  | 0.57  | 0.06  | 0.40  | 0.40  | 0.04  | 0.33  | 0.33  | 0.10  | 0.32  | 0.29  | 0.12  | 0.29  |
| 9  | 0.83  | 0.30  | 0.46  | 0.55  | 0.07  | 0.39  | 0.39  | 0.05  | 0.32  | 0.32  | 0.10  | 0.31  | 0.28  | 0.13  | 0.28  |
| 10 | 0.87  | 0.32  | 0.48  | 0.57  | 0.07  | 0.41  | 0.40  | 0.05  | 0.33  | 0.32  | 0.10  | 0.32  | 0.28  | 0.12  | 0.29  |

Table D.2 Calculated binding energies ( $E_B$ ), exchange energy differences ( $E_X$ ) and correlation energy differences ( $E_C$ ) for  $\text{Li}_n$ ,  $\text{Na}_n$ ,  $\text{K}_n$ ,  $\text{Rb}_n$  and  $\text{Cs}_n$  clusters in the highest spin state. Units of all energies are eV. All data in this table is calculated by B3P86/6-311+G(3df) for  $\text{Li}_n$ ,  $\text{Na}_n$ ,  $\text{K}_n$  and B3P86/LanI2dz for  $\text{Rb}_n$ ,  $\text{Cs}_n$

|    | Li    |       |       | Na    |       |       | K     |       |       | Rb    |       |       | Cs    |       |       |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ | $E_B$ | $E_X$ | $E_C$ |
| 2  | 0.03  | 0.08  | 0.04  | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.01  | 0.04  | 0.03  | 0.02  | 0.06  | 0.03  |
| 3  | 0.15  | 0.36  | 0.09  | 0.03  | 0.06  | 0.05  | 0.05  | 0.10  | 0.06  | 0.03  | 0.10  | 0.06  | 0.04  | 0.13  | 0.07  |
| 4  | 0.31  | 0.54  | 0.15  | 0.08  | 0.15  | 0.10  | 0.11  | 0.20  | 0.11  | 0.07  | 0.18  | 0.10  | 0.08  | 0.22  | 0.11  |
| 5  | 0.30  | 0.55  | 0.16  | 0.08  | 0.14  | 0.10  | 0.11  | 0.18  | 0.11  | 0.07  | 0.18  | 0.11  | 0.09  | 0.23  | 0.12  |
| 6  | 0.35  | 0.65  | 0.18  | 0.08  | 0.14  | 0.10  | 0.12  | 0.20  | 0.12  | 0.08  | 0.19  | 0.11  | 0.09  | 0.24  | 0.13  |
| 7  | 0.38  | 0.68  | 0.18  | 0.10  | 0.18  | 0.12  | 0.13  | 0.23  | 0.13  | 0.09  | 0.22  | 0.13  | 0.10  | 0.27  | 0.15  |
| 8  | 0.40  | 0.66  | 0.19  | 0.10  | 0.21  | 0.13  | 0.14  | 0.27  | 0.15  | 0.09  | 0.22  | 0.13  | 0.11  | 0.28  | 0.15  |
| 9  | 0.46  | 0.71  | 0.20  | 0.14  | 0.26  | 0.15  | 0.17  | 0.29  | 0.16  | 0.10  | 0.24  | 0.14  | 0.11  | 0.29  | 0.16  |
| 10 | 0.49  | 0.69  | 0.21  | 0.15  | 0.27  | 0.16  | 0.18  | 0.29  | 0.17  | 0.10  | 0.24  | 0.14  | 0.12  | 0.29  | 0.16  |

# List of figures

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Self-organization of four Rb atoms under spin polarization. Each Rb atom has either up-spin or down-spin. The motif of the cluster is parallelogram in the singlet ( $S = 0$ ) state, while square in the triplet ( $S = 1$ ) state, where $S$ is the total spin of the system. The blue cloud drawn on the right-hand side represents the density distribution of the peripheral electrons. . . . .                            | 2  |
| 1.2 | Generation of spin clusters from spin-polarized cold alkali-metal atoms. Cold atoms are generated by Magneto-optical trap: MOT. Spin-polarization is made by optical pumping technique and zeeman pumping technique. The substrate is coated by Ar atoms that can be cooled down to 5K. alkali-metal atoms deposited on the Ar surface will bond together to generate clusters because of the self-organization effect. . . . . | 3  |
| 3.1 | Total energy of the Li trimer with different angles. The angle of Li trimer is changed from 20 degrees to 180 degrees. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 27 |
| 3.2 | Motifs of Li dimers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state. $^6\text{Li}$ and $^7\text{Li}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                  | 28 |
| 3.3 | Motifs of Na dimers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                                                      | 29 |
| 3.4 | Motifs of K dimers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                             | 29 |
| 3.5 | Motifs of Rb dimers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                            | 30 |
| 3.6 | Motifs of Cs dimers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                                                      | 30 |
| 3.7 | Motifs of Li trimers in different spin states. $S=1/2$ means the doublet spin state, $S=3/2$ means the quartet spin state. $^6\text{Li}$ and $^7\text{Li}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                  | 31 |
| 3.8 | Motifs of Na trimers in different spin states. $S=1/2$ means the doublet spin state, $S=3/2$ means the quartet spin state. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                      | 31 |
| 3.9 | Motifs of K trimers in different spin states. $S=1/2$ means the doublet spin state, $S=3/2$ means the quartet spin state. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                             | 32 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.10 Motifs of Rb trimers in different spin states. $S=1/2$ means the doublet spin state, $S=3/2$ means the quartet spin state. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                    | 32 |
| 3.11 Motifs of Cs trimers in different spin states. $S=1/2$ means the doublet spin state, $S=3/2$ means the quartet spin state. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                                              | 33 |
| 3.12 Motifs of Li tetramers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state and $S=2$ means the quintet spin state. $^6\text{Li}$ and $^7\text{Li}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                     | 34 |
| 3.13 Motifs of Na tetramers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state and $S=2$ means the quintet spin state. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                         | 34 |
| 3.14 Motifs of K tetramers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state and $S=2$ means the quintet spin state. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                | 35 |
| 3.15 Motifs of Rb tetramers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state and $S=2$ means the quintet spin state. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                               | 36 |
| 3.16 Motifs of Cs tetramers in different spin states. $S=0$ means the singlet spin state, $S=1$ means the triplet spin state and $S=2$ means the quintet spin state. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                         | 36 |
| 3.17 Planar motifs of Li pentamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=1/2$ , $S=3/2$ and $S=5/2$ means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                   | 37 |
| 3.18 Motifs of Na pentamers in different spin states. $S=1/2$ , $S=3/2$ and $S=5/2$ means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 38 |
| 3.19 Motifs of K pentamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=1/2$ , $S=3/2$ and $S=5/2$ means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . . | 39 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.20 | Motifs of Rb pentamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=1/2$ , $S=3/2$ and $S=5/2$ means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                          | 40 |
| 3.21 | Motifs of Cs pentamers in different spin states. $S=1/2$ , $S=3/2$ and $S=5/2$ means the doublet, quartet and sextet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                                    | 40 |
| 3.22 | Motifs of Li hexamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ and $S=3$ means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                          | 41 |
| 3.23 | Motifs of Na hexamers in different spin states. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ and $S=3$ means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 42 |
| 3.24 | Motifs of K hexamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ and $S=3$ means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . . | 43 |
| 3.25 | Motifs of Rb hexamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ and $S=3$ means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                | 44 |
| 3.26 | Motifs of Cs hexamers in different spin states. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ and $S=3$ means the singlet, triplet, quintet and septet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 45 |
| 3.27 | Planar motifs of Li heptamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=1/2$ , $S=3/2$ , $S=5/2$ and $S=7/2$ means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                            | 46 |
| 3.28 | Planar motifs of Na heptamers in different spin states. $S=1/2$ , $S=3/2$ , $S=5/2$ and $S=7/2$ means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . .                                                                                                                                                                                              | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.29 Planar motifs of K heptamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=1/2$ , $S=3/2$ , $S=5/2$ and $S=7/2$ means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .  | 47 |
| 3.30 Planar motifs of Rb heptamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=1/2$ , $S=3/2$ , $S=5/2$ and $S=7/2$ means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                 | 48 |
| 3.31 Planar motifs of Cs heptamers in different spin states. $S=1/2$ , $S=3/2$ , $S=5/2$ and $S=7/2$ means the doublet, quartet, sextet and octet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . .                                                                                                                                                                                                             | 49 |
| 3.32 Motifs of Li octamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ , $S=3$ and $S=4$ means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively. $^6\text{Li}$ and $^7\text{Li}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                      | 50 |
| 3.33 Motifs of Na octamers in different spin states. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ , $S=3$ and $S=4$ means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 51 |
| 3.34 Motifs of K octamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ , $S=3$ and $S=4$ means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively. $^{39}\text{K}$ , $^{40}\text{K}$ and $^{41}\text{K}$ are 3 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . . | 52 |
| 3.35 Motifs of Rb octamers in different spin states. On the left side planar structures are shown and on the right side steric structures are shown. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ , $S=3$ and $S=4$ means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively. $^{85}\text{Rb}$ and $^{87}\text{Rb}$ are 2 types of naturally-occurring stable isotopes. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                | 53 |
| 3.36 Motifs of Cs octamers in different spin states. $S=0$ , $S=1$ , $S=2$ , $S=3$ and $S=4$ means the singlet, triplet, quintet, septet and nonet spin state, respectively. $\rho_\alpha$ shows $\alpha$ -electron density distribution. $\rho_\beta$ shows $\beta$ -electron density distribution. . . . .                                                                                                                                                                                                          | 54 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.37 Binding energy per atom for Li, Na, K clusters in different spin states. (a), (b) and (c) indicates Li, Na, K clusters, respectively. The black square shows the binding energies for clusters in the $S = 0$ spin state or $S = 1/2$ spin state. The red circle shows the binding energies for clusters in the $S = 1$ spin state or $S = 3/2$ spin state. The green up-triangle shows the binding energies for clusters in the $S = 3$ spin state or $S = 7/2$ spin state. The blue down-triangle shows the binding energies for clusters in the $S = 4$ spin state. . . . . | 55 |
| 3.38 Binding energy per atom for Rb, Cs clusters in different spin states. (a) and (b) indicates Rb and Cs clusters, respectively. The black square shows the binding energies for clusters in the $S = 0$ spin state or $S = 1/2$ spin state. The red circle shows the binding energies for clusters in the $S = 1$ spin state or $S = 3/2$ spin state. The green up-triangle shows the binding energies for clusters in the $S = 3$ spin state or $S = 7/2$ spin state. The blue down-triangle shows the binding energies for clusters in the $S = 4$ spin state. . . . .         | 56 |
| 3.39 Binding energy per atom for Li, Na, K clusters in the lowest spin state. (a), (b) and (c) indicates Li, Na, K clusters, respectively. The black square shows the binding energies for the planar structure clusters. The red square shows the binding energies for the steric structure clusters . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                     | 57 |
| 3.40 Binding energy per atom for Rb, Cs clusters in the lowest spin state. (a) and (b) indicates Rb and Cs clusters, respectively. The black square shows the binding energies for the planar structure clusters. The red square shows the binding energies for the steric structure clusters . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                             | 57 |
| 3.41 Binding energy per atom for Li, Na, K clusters in the highest spin state. (a), (b) and (c) indicates Li, Na, K clusters, respectively. The black circle shows the binding energies for the planar structure clusters. The red circle shows the binding energies for the steric structure clusters . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 58 |
| 3.42 Binding energy per atom for Rb, Cs clusters in the highest spin state. (a) and (b) indicates Rb, Cs clusters, respectively. The black circle shows the binding energies for the planar structure clusters. The red circle shows the binding energies for the steric structure clusters . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                               | 59 |
| 3.43 Relation between the molecule orbitals and the cluster structure of the $\text{Li}_4$ cluster. (a) The $\text{Li}_4$ cluster in the lowest spin state ( $S = 0$ ). (b) The $\text{Li}_4$ cluster when $S = 0$ . The black indicates the highest occupied molecular orbital (HOMO). The red circle indicates the highest orbital under the HOMO. All orbital energies are calculated at the CCSD(T)/6-311+G(3df) level. . . . .                                                                                                                                                 | 60 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.44 | Relation between the molecule orbitals and the cluster structure of the $\text{Li}_4$ cluster when $S = 2$ . The black indicates the highest occupied molecular orbital (HOMO). The red circle indicates the highest orbital under the HOMO. All orbital energies are calculated at the CCSD(T)/6-311+G(3df) level. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                      | 61 |
| 4.1  | Calculation error of bond length in the highest spin Rb dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 63 |
| 4.2  | Calculation error of binding energy in the highest spin Rb dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 63 |
| 4.3  | Calculation error of bond length in the highest spin Cs dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 64 |
| 4.4  | Calculation error of binding energy in the highest spin Cs dimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 64 |
| 4.5  | Calculation error of binding energy in the highest spin Rb trimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 65 |
| 4.6  | Calculation error of binding energy in the highest spin Cs trimer obtained by application of eleven different theories each for five different basis sets. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 65 |
| 4.7  | Motifs of $\text{Rb}_n$ ( $n=2-14$ ) clusters in the highest spin state calculated by B3P86/LanI2dz. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 66 |
| 4.8  | Binding energy per atom for $\text{Rb}_n$ and $\text{Cs}_n$ ( $n=2-14$ ) clusters in the highest spin state calculated by B3P86/LanI2dz and PW91PW91/LanI2dz. The black circle indicates the binding energy per atom for $\text{Rb}_n$ calculated by B3P86/LanI2dz. The red circle indicates the binding energy per atom for $\text{Rb}_n$ calculated by PW91PW91/LanI2dz. The green square indicates the binding energy per atom for $\text{Cs}_n$ calculated by B3P86/LanI2dz. The blue square indicates the binding energy per atom for $\text{Cs}_n$ calculated by PW91PW91/LanI2dz. . . . . | 68 |
| 4.9  | Average bond length for $\text{Rb}_n$ and $\text{Cs}_n$ ( $n=2-14$ ) clusters in the highest spin state calculated by B3P86/LanI2dz and PW91PW91/LanI2dz. The black circle indicates the binding energy per atom for $\text{Rb}_n$ calculated by B3P86/LanI2dz. The red circle indicates the binding energy per atom for $\text{Rb}_n$ calculated by PW91PW91/LanI2dz. The green square indicates the binding energy per atom for $\text{Cs}_n$ calculated by B3P86/LanI2dz. The blue square indicates the binding energy per atom for $\text{Cs}_n$ calculated by PW91PW91/LanI2dz. . . . .     | 69 |
| 4.10 | Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for $\text{Li}_n$ cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/6-311+G(3df). All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/6-311+G(3df). . . . .                                                                | 71 |

- 4.11 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $\text{Na}_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/6-311+G(3df). All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/6-311+G(3df). . . . . 72
- 4.12 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $\text{K}_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/6-311+G(3df). All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/6-311+G(3df). . . . . 73
- 4.13 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $\text{Rb}_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/LanI2dz. All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/LanI2dz. . . . . 74
- 4.14 Exchange energy, correlation energy and binding energy per atom for  $\text{Cs}_n$  cluster ( $n=2-10$ ). (a) Energies for clusters in the lowest spin state. (b) Energies for clusters in the highest spin state. The red square indicates the binding energy. The blue diamond indicates the correlation energy. The black circle indicates the exchange energy. All energies in the lowest spin state are calculated by B3LYP/LanI2dz. All energies in the highest spin state are calculated by B3P86/LanI2dz. . . . . 75
- 4.15 Structure of the  $\text{Li}_4$  cluster. (a) The  $\theta$  indicates the angle of dihedral in the  $\text{Li}_4$  cluster. (b) The optimized structure of  $\text{Li}_4$  in the lowest spin state. The angle of dihedral for this structure is 180 degrees. (c) The optimized structure of  $\text{Li}_4$  in the highest spin state. The angle of dihedral for this structure is 71 degrees. . . . . 76
- 4.16 Energy distribution of  $\text{Li}_4$  cluster from tetrahedral structure (71 degrees) to rhombus structure (180 degrees). The energy  $E_{NKC}$  includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy and the classical coulomb repulsion energy. Units of all energies are eV. Black and red squares indicate the lowest spin and highest spin cluster, respectively. The angle of dihedral is from 20 degrees to 180 degrees. . 77

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.17 | Energy distribution of $\text{Li}_4$ cluster from tetrahedral structure (71 degrees) to rhombus structure (180 degrees). (a) The energy includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy, the classical coulomb repulsion energy and the exchange energy.(b)The energy includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy, the classical coulomb repulsion energy and the correlation energy. Units of all energies are eV. Black and red squares indicate the lowest spin and highest spin cluster, respectively. The angle of dihedral is from 20 degree to 180 degrees. . . . . | 78 |
| 4.18 | Energy distribution of $\text{Li}_4$ cluster from tetrahedral structure (71 degrees) to rhombus structure (180 degrees). The energy includes the nuclear repulsion energy, the kinetic plus potential energy, the classical coulomb repulsion energy, the exchange energy and the correlation energy. Units of all energies are eV. Black and red squares indicate the lowest spin and highest spin cluster, respectively. The angle of dihedral is from 20 degree to 180 degrees. . . . .                                                                                                                                       | 79 |
| 4.19 | Molecular orbitals of a Li dimer. The $2s(\text{Li}_1)$ indicates the $2s$ -orbital of one Li atom in the Li dimer. The $2s(\text{Li}_2)$ indicates the $2s$ -orbital of the other Li atom in the Li dimer. The $2\sigma$ indicates the $\sigma$ -bonding molecular orbital of Li dimer generated from two $2s$ -type atomic orbitals. The $2\sigma^*$ indicates the anti-bonding molecular orbital of Li dimer generated from two $2s$ -type atomic orbitals. (a) The case of Li dimer in the lowest spin state. (b) The case of Li dimer in the highest spin state . . . . .                                                   | 80 |
| 4.20 | $sp$ hybridization from the $2s$ orbitals and the $2p_x$ orbitals. The red images indicate positive parts of the $2p$ -type orbitals. The blue images indicate negative parts of the $2p$ -type orbitals. The purple images indicate positive parts of the $sp$ hybrid orbitals. The aqua images indicate negative parts of the $sp$ hybrid orbitals. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 81 |
| 4.21 | $sp^2$ hybridization from the $2s$ orbitals and the $2p_x$ orbitals. The red images indicate positive parts of the $2p$ -type orbitals. The blue images indicate negative parts of the $2p$ -type orbitals. The purple images indicate positive parts of the $sp$ hybrid orbitals. The aqua images indicate negative parts of the $sp$ hybrid orbitals. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                  | 82 |
| 4.22 | $sp^3$ hybridization from the $2s$ orbitals and the $2p_x$ orbitals. The red images indicate positive parts of the $2p$ -type orbitals. The blue images indicate negative parts of the $2p$ -type orbitals. The purple images indicate positive parts of the $sp$ hybrid orbitals. The aqua images indicate negative parts of the $sp$ hybrid orbitals. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                  | 83 |
| 4.23 | HOMO and HOMO-1 orbitals of the $\text{Li}_4$ cluster in the highest spin state. The red images indicate positive parts of the molecular orbitals. The blue images indicate negative parts of the molecular orbitals. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 84 |
| 4.24 | HOMO and HOMO-1 orbitals of the $\text{Li}_4$ cluster in the lowest spin state. The red images indicate positive parts of the molecular orbitals. The blue images indicate negative parts of the molecular orbitals. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 85 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1  | Sketch of Rb two-body collision process from Rb atoms to the $\text{Rb}_5$ cluster in the highest spin state. . . . .                                                                                                                                                              | 86  |
| 5.2  | Gibbs free energy differences between $\text{Rb}_n$ and the sum of $\text{Rb}_{n-1}$ and $\text{Rb}_1$ ( $n=2-14$ ) in the lowest spin state. Black, red, blue, pink, green squares indicate $\Delta G$ at 10 $\mu\text{K}$ , 50 K, 100 K, 150 K and 200 K, respectively. . . . .  | 87  |
| 5.3  | Gibbs free energy differences between $\text{Rb}_n$ and the sum of $\text{Rb}_{n-1}$ and $\text{Rb}_1$ ( $n=2-14$ ) in the highest spin state. Black, red, blue, pink, green squares indicate $\Delta G$ at 10 $\mu\text{K}$ , 50 K, 100 K, 150 K and 200 K, respectively. . . . . | 88  |
| 5.4  | Lowest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^6$ . (b) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^7$ . . . . .                                                                                        | 89  |
| 5.5  | Lowest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^8$ . (b) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^9$ . . . . .                                                                                        | 90  |
| 5.6  | Lowest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{10}$ . (b) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{11}$ . (c) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{12}$ . . . . .             | 91  |
| 5.7  | Highest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^9$ . (b) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{10}$ . . . . .                                                                                    | 92  |
| 5.8  | Highest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{11}$ . (b) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{12}$ . . . . .                                                                                 | 93  |
| 5.9  | Highest spin state cluster number distributions. (a) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{13}$ . (b) The initial condition of the $N_{\text{atom}}=1\times 10^{14}$ . . . . .                                                                                 | 94  |
| 5.10 | The sketch of doppler cooling. $\omega_L$ indicates the frequency of the incident light. $\omega_A$ indicates the resonant frequency of the atom. $V_a$ indicates the velocity of the atom. . . . .                                                                                | 95  |
| 5.11 | The sketch of magneto optical trap. $\sigma^+$ indicates the $\sigma^+$ circularly-polarized light. $\sigma^-$ indicates the $\sigma^-$ circularly-polarized light. MOT indicates the trapped cold atoms by MOT. The $\lambda/4$ indicates $\lambda/4$ polarizer. . . . .          | 96  |
| 5.12 | The energy levels of the $^{85}\text{Rb}$ atom. The cooling and repumping indicate the wavelengths of cooling light beam and repumping light beam used at MOT. . . . .                                                                                                             | 97  |
| 5.13 | The CCD images of the $^{85}\text{Rb}$ MOT. (a) The side view of the MOT. (b) The top view of the MOT. . . . .                                                                                                                                                                     | 98  |
| 5.14 | The hyperfine pumping for the $^{85}\text{Rb}$ MOT. (a) The energy levels of the $^{85}\text{Rb}$ atom. (b) The sketch of the pump-probe process. . . . .                                                                                                                          | 99  |
| 5.15 | The absorption of hyperfine pumping for the $^{85}\text{Rb}$ MOT. (a) The absorption from $5S_{1/2}F=3$ to $5P_{3/2}F'=2$ , $5P_{3/2}F'=3$ and $5P_{3/2}F'=4$ . (b) The absorption from $5S_{1/2}F=2$ to $5P_{3/2}F'=1$ , $5P_{3/2}F'=2$ and $5P_{3/2}F'=3$ . . . . .              | 100 |
| 5.16 | The zeeman pumping (orientation) for the $^{85}\text{Rb}$ MOT. (a) The energy levels of the $^{85}\text{Rb}$ atom. (b) The sketch of the pump-probe process. . . . .                                                                                                               | 101 |
| 5.17 | The absorption of Zeeman pumping (orientation) for the $^{85}\text{Rb}$ MOT. . . . .                                                                                                                                                                                               | 102 |

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.18 | The Zeeman pumping (alignment) for the $^{85}\text{Rb}$ MOT. (a) The energy levels of the $^{85}\text{Rb}$ atom. (b) The sketch of the pump-probe process. . . . .                                                                                                           | 103 |
| 5.19 | The absorption of Zeeman pumping (alignment) for the $^{85}\text{Rb}$ MOT. . . . .                                                                                                                                                                                           | 104 |
| 5.20 | The wetting phenomenon. . . . .                                                                                                                                                                                                                                              | 105 |
| 5.21 | The Raman spectrum of $\text{Rb}_2$ , $\text{Rb}_3$ , $\text{Rb}_4$ and $\text{Rb}_5$ . The red line indicates the Raman spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the Raman spectrum of cluster in the lowest spin state. . . . .             | 107 |
| 5.22 | The Raman spectrum of $\text{Rb}_6$ , $\text{Rb}_7$ , $\text{Rb}_8$ and $\text{Rb}_9$ . The red line indicates the Raman spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the Raman spectrum of cluster in the lowest spin state. . . . .             | 108 |
| 5.23 | The Raman spectrum of $\text{Rb}_{10}$ . The red line indicates the Raman spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the Raman spectrum of cluster in the lowest spin state. . . . .                                                            | 109 |
| 5.24 | The infrared spectrum of $\text{Rb}_3$ , $\text{Rb}_4$ , $\text{Rb}_5$ and $\text{Rb}_6$ . The red line indicates the infrared spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the infrared spectrum of cluster in the lowest spin state. . . . .    | 110 |
| 5.25 | The infrared spectrum of $\text{Rb}_7$ , $\text{Rb}_8$ , $\text{Rb}_9$ and $\text{Rb}_{10}$ . The red line indicates the infrared spectrum of cluster in the highest spin state. The black line indicates the infrared spectrum of cluster in the lowest spin state. . . . . | 111 |
| 6.1  | Structural change by using near-field light. (a) The sketch of the structural change process. (b) The energy levels of the $\text{Rb}_4$ in all spin states. . . . .                                                                                                         | 114 |

## List of tables

|      |                                                                                                                                                                                                      |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1  | Theoretical value of the magnitude of non-wetting interaction between alkali-metal atoms and rare-gas atoms in units of meV. The figure in parenthesis is the value experimentally obtained. . . . . | 106 |
| A.1  | Binding energies of ${}^6\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                          | 123 |
| A.2  | Binding energies of ${}^7\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                          | 123 |
| A.3  | Binding energies of ${}^{23}\text{Na}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                       | 124 |
| A.4  | Binding energies of ${}^{39}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                        | 124 |
| A.5  | Binding energies of ${}^{40}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                        | 125 |
| A.6  | Binding energies of ${}^{41}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                        | 125 |
| A.7  | Binding energies of ${}^{85}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz . . . . .                                            | 126 |
| A.8  | Binding energies of ${}^{87}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz . . . . .                                            | 126 |
| A.9  | Binding energies of ${}^{133}\text{Cs}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz . . . . .                                           | 127 |
| A.10 | Binding energies of ${}^6\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                          | 127 |
| A.11 | Binding energies of ${}^7\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                          | 128 |
| A.12 | Binding energies of ${}^{23}\text{Na}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                       | 128 |
| A.13 | Binding energies of ${}^{39}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                        | 129 |
| A.14 | Binding energies of ${}^{40}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                        | 129 |
| A.15 | Binding energies of ${}^{41}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .                                        | 130 |
| A.16 | Binding energies of ${}^{85}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV. All data is calculated by B3LYP/LanI2dz . . . . .                                            | 130 |

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.17 Binding energies of $^{87}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV.<br>All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .  | 131 |
| A.18 Binding energies of $^{133}\text{Cs}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of eV.<br>All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . . | 131 |
| B.1 Bond lengths of $^6\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .      | 132 |
| B.2 Bond lengths of $^7\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .      | 132 |
| B.3 Bond lengths of $^6\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .      | 133 |
| B.4 Bond lengths of $^7\text{Li}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .      | 133 |
| B.5 Bond lengths of $^{23}\text{Na}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .   | 134 |
| B.6 Bond lengths of $^{23}\text{Na}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .   | 134 |
| B.7 Bond lengths of $^{39}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .    | 135 |
| B.8 Bond lengths of $^{39}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .    | 135 |
| B.9 Bond lengths of $^{40}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .    | 136 |
| B.10 Bond lengths of $^{40}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .   | 136 |
| B.11 Bond lengths of $^{41}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .   | 137 |
| B.12 Bond lengths of $^{41}\text{K}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data<br>is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) . . . . .   | 137 |
| B.13 Bond lengths of $^{85}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .       | 138 |
| B.14 Bond lengths of $^{85}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .       | 138 |
| B.15 Bond lengths of $^{87}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .       | 139 |
| B.16 Bond lengths of $^{87}\text{Rb}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .       | 139 |
| B.17 Bond lengths of $^{133}\text{Cs}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with planar structure in units of Å. All<br>data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .      | 140 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| B.18 Bond lengths of $^{133}\text{Cs}_n$ spin cluster ( $n=2-8$ ) with steric structure in units of Å. All data is calculated by B3LYP/Lanl2dz . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 140 |
| C.1 Various calculation values of Rb dimer binding energy in units of eV and bond length in units of angstrom. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 141 |
| C.2 Various calculation values of Cs dimer binding energy in units of eV and bond length in units of angstrom. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 141 |
| C.3 Various calculation values of Rb and Cs trimer binding energy in units of eV. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 142 |
| D.1 Calculated binding energies ( $E_B$ ), exchange energy differences ( $E_X$ ) and correlation energy differences ( $E_C$ ) for $\text{Li}_n$ , $\text{Na}_n$ , $\text{K}_n$ , $\text{Rb}_n$ and $\text{Cs}_n$ clusters in the lowest spin state. Units of all energies are eV. All data in this table is calculated by B3LYP/6-311+G(3df) for $\text{Li}_n$ , $\text{Na}_n$ , $\text{K}_n$ and B3LYP/Lanl2dz for $\text{Rb}_n$ , $\text{Cs}_n$ . . . . .  | 142 |
| D.2 Calculated binding energies ( $E_B$ ), exchange energy differences ( $E_X$ ) and correlation energy differences ( $E_C$ ) for $\text{Li}_n$ , $\text{Na}_n$ , $\text{K}_n$ , $\text{Rb}_n$ and $\text{Cs}_n$ clusters in the highest spin state. Units of all energies are eV. All data in this table is calculated by B3P86/6-311+G(3df) for $\text{Li}_n$ , $\text{Na}_n$ , $\text{K}_n$ and B3P86/Lanl2dz for $\text{Rb}_n$ , $\text{Cs}_n$ . . . . . | 143 |