



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Spin-Orbit Multiconfigurational Quantum Chemical Study on Nearly-Degenerate Low-Lying Electronic States of Heavy-Atom Contained Molecules [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	近藤, 有輔
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第13233号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70130
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Kondo_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 近藤 有輔

学 位 論 文 題 名

Spin-Orbit Multiconfigurational Quantum Chemical Study on Nearly-Degenerate

Low-Lying Electronic States of Heavy-Atom Contained Molecules

(スピン軌道相互作用を考慮した多配置波動関数による

重原子系分子擬縮退電子状態の量子化学研究)

本学位論文では、希土類元素のような複雑な開殻電子構造を持つ重原子系分子を対象に、state-of-the-art の域に達している *ab initio* 波動関数理論を駆使し、静的および動的電子相関効果、スカラー相対論効果、スピン軌道相互作用、低いエネルギー領域に密集した擬縮退電子状態の多配置性を適切に考慮して基底状態・励起状態の分光定数を理論的に再現するための理論計算手法を確立することを目的として研究を行った。

General Introduction では、量子力学の基礎方程式であるシュレディンガー方程式に対し、実際の分子系の電子状態計算が可能となるためにたどった主要な近似について説明し、特に重原子系では相対論的量子力学が基礎理論となることを述べ、相対論を取り込んだ量子化学計算についての歴史と最近の展開について述べた。計算機性能がまだ貧弱な時代には、重原子系は相対論的有効内殻ポテンシャル (RECP) 法により内殻電子をポテンシャルに置き換えて計算するしかなかったが、近年は、Douglas-Kroll 法など相対論効果を考慮した二成分に基づく全電子計算の理論が実用的手法として台頭してきている。*ab initio* 波動関数法に基づく全電子計算には、相対論効果と電子相関を適切に考慮した全電子基底系が必要となるが、性能やコスト面で優れた性能が期待され、北大量子化学研究室で開発されてきた Sapporo 基底系にその特徴を説明した。合わせて、希土類元素やアクチノイドの電子配置が f, d, s 原子軌道について開殻系になることから擬縮退系を形成すること、それに伴い静的電子相関・動的電子相関および相対論効果も重要となることから、両元素系が *ab initio* 波動関数理論が取り組む最後のフロンティアであることを述べた。

第 1 章では、遷移金属を含む 3 原子分子 PtCN、PtNC、PdCN、PdNC に対し、スピン軌道相互作用が基底状態を決定するうえで重要な役割を果たすことを理論計算に基づき示した。これらの分子系はいずれも Pt もしくは Pd が d^9 電子配置を取る doublet の分子であり、5 つの d 軌道の

どの軌道に hole ができるかで 5 つの独立した電子状態が存在し、基底状態近傍に近接する。CCSD(T)エネルギーと状態平均多配置波動関数 (SA-CASSCF) によるスピン軌道結合項を組み合わせ、スピン軌道相互作用を考慮した電子状態計算のスキームを確立し、これらの系に適用した。PtCN については実験により基底状態が $^2\Delta$ に由来する $\Omega = 5/2$ の状態となることが報告されていたが、非相対論的計算では基底状態は $^2\Sigma$ となり、スピン軌道相互作用により初めて基底状態が $^2\Delta_{5/2}$ となって実験と一致することを示した。

第 2 章では、希土類原子の 1 価カチオンである Ce^+ に対して電子相関、スカラー相対論効果、およびスピン軌道相互作用を定量的に取り込んだ *ab initio* 全電子計算を行った。第 1 章で導入した計算スキームに従って、SA-CASSCF 法に基づいた多参照摂動理論 (NEVPT2) とスピン軌道 CI (SOC) 法を用い、電子配置 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^1$ および $[\text{Xe}]4f^15d^2$ における Ce^+ の擬縮退しているエネルギー準位を求め、相対論を考慮した全電子基底関数系の精度を評価した。電子配置 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^1$ および $[\text{Xe}]4f^15d^2$ に由来する擬縮退した 4 重項状態はそれぞれ 140 および 280 であり、約 1 eV の狭いエネルギー領域に密集するエネルギー準位が示された。まずスピン軌道結合による分裂前の準位を求め、計算と実験のエネルギー準位を比較したところ、RECP と数種類の全電子基底系を用いた SA-CASSCF および NEVPT2 の結果を比較することで、エネルギーの順番を再現するうえで動的電子相関が重要であり、内殻電子の相関を考慮することにより定量的にエネルギー準位を再現できることを示した。さらにスピン軌道結合により 4 重項状態と 2 重項状態が混合する効果が Ce^+ の励起エネルギーを再現するのに不可欠であることを示した。

第 3 章では、 Ce^+ と同様の計算スキームを適用し、 CeF の基底状態と低励起状態および分光定数を求めた。 CeF は Ce^+ と F のイオン結合で形成され、擬縮退した 420 状態が F との結合により分裂する。F によるクーロン反発により 6s-6p の混成が可能となるため、 Ce^+ における基底配置 ($[\text{Xe}]4f^15d^2$) と励起配置 ($[\text{Xe}]4f^15d^16s^1$) が CeF では入れ替わり、さらに 5d 軌道の種類によって $[\text{Xe}]4f^15d_5^16s^1$ 配置が最も安定になることが示された。励起エネルギー、結合長、および振動数について、理論計算により初めて定量的な再現に成功した。

第 4 章では、 CeH に対して同様の手法の適用を行った。 CeH では $\text{Ce-}5d_\sigma$ と $\text{H-}1s$ の間に結合性軌道が形成され、イオン結合性と共有結合性の双方を考慮した高精度計算が必要となる。過去の DFT・CCSD(T) 計算では CeH の基底状態は 2 重項と報告されていたが、本研究ではスピン軌道相互作用を考慮した多参照摂動理論により 4 重項状態が 2 重項状態よりわずかに低くなり、結果として基底状態になることを示した。 CeH 伸縮振動の振動数は非調和効果を取り入れた計算により実験値をよく再現し、長年の懸案であった CeH の電子基底状態の問題が解決された。

General Conclusion では 1~4 章の研究を総括し、希土類元素など開殻電子配置を有する高周期元素の分子系に対し、基底状態および低領域の励起状態の分光定数を定量的に再現する量子化学計算スキームを確立したことを結論付けた。