HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Spin-Orbit Multiconfigurational Quantum Chemical Study on Nearly-Degenerate Low-Lying Electronic States of Heavy-Atom Contained Molecules [an abstract of entire text]
Author(s)	近藤, 有輔
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/73057
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Kondo_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 約

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・励起状態の分光学定数を定量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を可能にする主要な近似について説明した。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総括した。相対論を考慮した量子化学計算では、内殻電子の速度が光速に近づくことに起因するスカラー相対論効果と、電子の軌道運動と電子スピンの磁気的相互作用であるスピン軌道相互作用を取り扱う。計算機性能がまだ貧弱な時代において重原子系の電子状態計算を行うには、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取り扱うしかなかったが、近年では 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。そこで、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 基底系を採用した。Sapporo 基底系は広範な元素に対して統一的な基準で作成され、基底関数のコンパクトさと精度からセグメント型縮約を採用し、内殻電子の電子相関を考慮して設計されている。それぞれの元素では 2~4 倍基底 (DZP, TZP, QZP)と diffuse 関数が用意されており、制度の系統的改善が可能である。重原子の電子配置が 4f, 5d, 6s 原子軌道について開殻系になるため擬縮退系を形成し、それに伴い静的・動的電子相関およびスカラー相対論効果・スピン軌道相

互作用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 または Pd が d^9 電子配置を取る 2 重項の分子であり、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生成し、それらの状態は基底状態近傍に存在する。CCSD(T) エネルギーと状態平均完全空間多配置 SCF (SA-CASSCF) 計算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を考慮した計算で基底状態が $^2\Delta_{5/2}$ となって実験と一致することを示した。また、計算で得られた Pt-C と C-N の基底状態における平衡原子間距離は、0.02 Å 以内で実験値を再現することができた。

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 (SOCI) 法を用い、電子配置$[Xe]4f^15d^16s^1$および$[Xe]4f^15d^2$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$[Xe]4f^15d^16s^1$および$[Xe]4f^15d^2$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。スピン軌道結合による分裂前の準位について、計算と実験から見積もった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 の結果から、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。CeF の電子配置$[Xe]4f^15d^16s^1$では、6s-6p の混成により Ce^+と F^-とのクーロン反発が減少するため、Ce^+における基底配置($[Xe]4f^15d^2$)と励起配置($[Xe]4f^15d^16s^1$)が CeF では入れ替わることが示された。さらに、$5d_\sigma$, $5d_\pi$, $5d_\delta$ 軌道と F^-との電子反発の大きさの違いから、$[Xe]4f^15d_\delta^16s^1$ 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 Ce-$5d_\sigma$ と 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。