OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Theoretical Studies of Exchange-Coupled Transition Metal Compounds and Development of Electron Wave Packets Method
Author(s)	山中, 秀介
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41575
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	山中秀介（やまなかしゅうすけ）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 14401 号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Theoretical Studies of Exchange-Coupled Transition Metal Compounds and Development of Electron Wave Packets Method （交換結合した遷移金属化合物の理論的研究と電子波束法の開発）
論文審査委員	（主査） 教授 山口 兆 （副査） 教授 鈴木 直　教授 鈴木晋一郎

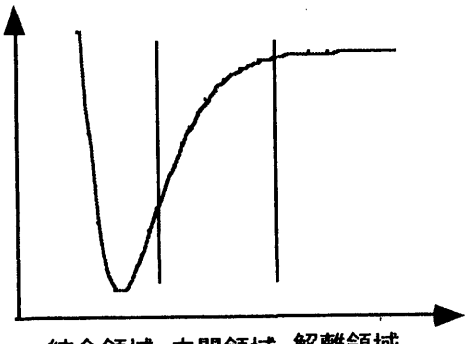
論文内容の要旨

Part I　交換結合した遷移金属化合物の理論的研究

触媒作用，磁性材料，酸素反応等における遷移金属化合物の諸物性の理解のためにはその電子状態，特に結合様式，結合エネルギー，開殻電子による磁性等を調べなければならない。そこで我々は遷移金属化合物の電子状態の理論計算に用いる，ab initio UHF＋X（X：電子相関手法）および UDFT をベースにしたハイゼンベルグモデル型スピン射影（APUHF ＋X，APUDFT）の直線型クラスターの結合解離を扱う際の信頼性の検討を行った（Part I 2章)。さらに超交換相互作用を有する有機分子系でのモデル計算を，APUHF ＋X および CASSCF ＋PT2 を用いて行った(Part I 3章)。開殻系遷移金属の一核錯体を，ab initio UHF ベースの電子相関手法をもちいて計算し，定性的，定量的な議論を行った（Part I 4章)。その後に，架橋原子を有するマンガン，鉄二核錯体の APUHF 計算を実行し，その磁気的性質を考察し，具体的な生体内クラスターの構造を検討した（Part I 5章)。

1）ハイゼンベルグモデル型スピン射影 Unrestricted Hartree-Fock およびスピン分極密度汎関数法

結合不安定系あるいは開殻系分子の電子状態の記述には主に，Multi-reference の波動関数を用いてゼロ次の記述を構成し，それに電子相関を加えていく方法，UHF 計算をおこなってゼロ次の記述をおこない，それに電子相関を加えていく方法がある。本研究では主に，UHF をベースとした電子相関手法を用いたため，スピン射影の必要が生じる。そこで本章ではまず，ハイゼンベルグモデルに基づく二通りのスピン射影法を展開し，水素分子・直線型 $(Cu)_n$分子の有効交換積分（J）の計算を行った[1]。結果，いずれも負のJ値（反強磁性）を示し，原子間距離の増加とともに exponential 型でその絶対値は減衰するという定性的に正しい描像がえられた。しかし，分極した一電子軌道を仮定した定式化によるJ値はその仮定からいずれの場合もポテンシャル曲線の結合領域では一般に適用可能な定式化によるJ値の二倍の値をあたえる。水素分子では，APUMP2 で全領域にわたり Full CI と近い値を得た。$(Cu)_n$（n = 2 ～ 5）分子では，解離領域でサイズに対しほぼ一定のJ値を得，近距離ではサイズ依存性が見られた。また，APUB3LYPは，APUHF ＋X より大きい｜J｜値を与えた。



2）post-HF 法

本章では，Multi-reference の標準的手法である CASSCF +PT2 と UHF ベースの電子相関手法の比較を，直接相互作用系として methylene dimer[2]，超交換相互作用を有する系として bis(methylene)amine，正三角形型スピン系の例として tris(methylene)amine の計算[3] を通して行った。methylene dimer の計算では CASPT2 の J 値を APUMP2 および APUMP4 でほぼ再現した。bis および tris(methylene)amine に対しては，ホールをドープすることにより HS-LS の相対的安定性が変わるが，これを VB の共鳴構造に基づくスピン非局在効果で説明できることがわかった。

3）第一周期遷移金属 cation と methyl，methylene および methyne radical の交換結合の理論的研究

遷移金属－炭素間の結合の様式の理論的研究は金属触媒反応の中間生成物の電子状態を考察するとともに，様々な手法論の18電子則を満たさない錯体を扱う際の信頼性に関する興味からも，近年数多く行われている。本研究で対象とする MCH_3^+，MCH_2^+，MCH^+（M＝Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni）らの分子も遷移金属が開殻電子を持ち，とくに MCH_2^+ および MCH^+ は気相反応での結合エネルギーから弱いπ結合をもつと考えられている。したがって，これらの結合は，閉殻結合軌道としての記述では不十分で各々のサイトに局在化した開殻軌道（UHF 軌道）どうしによる直接交換相互作用という記述が適切であると考えられる。

従って，本研究ではこれらの系に対して，UHF，UMPn，UCCSD(T)，UQCISD(T)，及びそのスピン射影法（APUHF X）等の計算を行った。また UHF Natural Orbital analisis(UNOanalysis)を行い，その軌道の占有数から結合のジラジカル性を計算した。この UNO を初期軌道として用いて Complete Active Spase SCF（CASSCF）をおこない（UNO-CASSCF），さらにその NO によって，non dynamical correlation を考慮した場合と UHF からスピン射影した（PUHF）場合の比較を行った。結合エネルギーを求めるための解離極限としては，M^+の(Co^+, Ni^+ については UMP2 レベル以上での）基底状態，CH は $^2\Pi$ 状態，CH_2 は $^3A_1$ 状態，CH_3 は $^2A_1$ 状態を各々 UMP2 で最適化した構造を用いた。CASSCF については，MX^+ の active space に対応する軌道を各フラグメントで active space とした CASSCF を解離極限の値として用いた。

以上の計算から次の結論が得られた。

○ MCH_3^+，MCH_2^+，MCH^+のいずれに対しても，dynamical correlation を考慮しない CASSCF では結合エネルギーの実験値が再現できず，UCCSD(T)で妥当な値を得た。

○ MCH_3^+ については，Ni を除いて UMP2 レベルで Bauschlicher ら[4] の MCPF と同等以上の結合エネルギーを得た。

○ MCH_2^+ に関しては UCCSD(T) で，Bauschlicher ら[5] の CASSCF[N, 12]／ICACPF と近い値を得た。

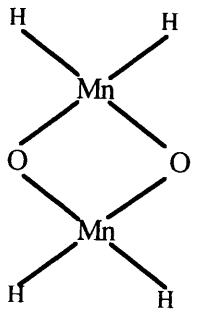
○ MCH^+（M＝Sc，Ti，V，Cr）に関しては UCCSD(T) で，Mavridis ら[6] の MCSCF＋1＋2 による値より大きい結合エネルギーを得た。

○ UNO の軌道占有数（PUHF）から金属炭素π結合に関してはいずれも30%～60%のジラジカル性を得た。分子の解離曲線でいうとこれは中間領域にあたる。

○ UNO と UNO CASSCF の NO のあいだの類似性から UNOが CASSCF のよい初期軌道になっていることがわかる。

4）di- μ-oxo-bridgesを有する遷移金属複核錯体

光合成の water oxidation center（WOC）はアミノ酸と結合した酸素架橋マンガンクラスターが様々な酸化数をとり，その反応機構を担っていると考えられている。そのなかでも S_2 状態は，S＝1／2 の励起状態と S＝3／2 の基底状態を持つマンガン四核錯体であるとの実験的報告がなされている。



本研究ではその部分系として，酸素架橋マンガン二核錯体について，右図のモデル錯体を仮定し，UHF の全エネルギーと全スピンの期待値をもちいた有効交換積分の計算を行った。

また UNO analysis を行い，超交換相互作用を分子軌道論的に考察した。その際，マンガンの酸化数（(Mn，Mn)＝(Ⅱ，Ⅱ)，(Ⅲ，Ⅲ)，(Ⅳ，Ⅳ)）及び (Mn，Mn)＝(Ⅳ，Ⅳ) のリガンド（ヒド

リドイオン）とマンガンの距離（r（Mn-H）=1.5 Å，2.0 Å，2.5 Å）が，各々有効交換積分に与える影響を調べた。その結果，マンガンの4s軌道，（酸素・リガンド方向に張り出した）3dπ軌道等に，酸素から電子が滲み出す（NOが非局在化する）事が明らかになった。また，マンガンの酸化数，マンガンーリガンド間距離を変えることにより，超交換相互作用経路であるマンガンの空軌道がふさがれ，有効交換積分の値は大きくなる。とくに r(Mn-H)=1.5 Å，(Mn, Mn) =（Ⅱ，Ⅱ）では有効交換積分の値は正となる（High spin が相対的に安定となる）。

1）S.Yamanaka, T.Kawakami, H.Nagao and K.Yamaguchi,Chem. Phys. Lett.231(1994)25-33;T.Kawakami, S.Yamanaka, Y.Takano, Y.Yoshioka, and K.Yamaguchi, Bull.Chem. Soc. Jpn., 71, 2097-2108(1998).

2）S.Yamanaka, T.Kawakami, H.Nagao and K.Yamaguchi, Chem.Phys. Lett.231(1994)25-33.

3）S.Yamanaka, M.Okumura, H.Nagao and K.Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 233(1995)88-94.

4）C.W.Bauschlicher,Jr, S.R.Langhoff, H.Partdidge, and L.A.Barnes, J.Chem. Phys. 91(1989)2399

5）C.W.Bauschlicher,Jr, H.Partridge, J.A.Sheehy, S.R.Langhoff, and M.Rosi, J.Phys. Chem. 96(1992)6969

6）A.Mavridis, A.E.Albarado-Swaisgood, and J.F.Harrison, J.Phts. Chem. 90(1986)2584

PartⅡ　電子波束法の開発

R.Kosloff[1]によって開発されたtime-dependent quantum mechanical（TDQM）wavepacketは近年化学反応，ラマン散乱，光解離等の量子効果の重要となる多くの時間依存現像に応用されている。これらは，BO曲面上での核の自由度を量子的に扱う手法である。一方われわれは，多電子の自由度を扱う電子波束（EWP）法の開発を行い，水素分子等に適用した。

まず，従来の方法では，波動関数は関数のSlater行列式もしくはその線形結合

$$\Psi(x_1,x_2)=\left\langle x_1,x_2\mid\Psi\right\rangle=\sum_{\phi_1,\phi_2}\left\langle x_1,x_2\mid\phi_1,\phi_2\right\rangle\left\langle\phi_1,\phi_2\mid\Psi\right\rangle$$

$$=\sum_{\phi_1,\phi_2}C_{\phi_1,\phi_2}\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)$$

で表わされるが，電子波束法では，直接多次元実空間⊗スピン空間の基底で展開する。

$$\mid\Psi\rangle=\sum_{x_1,x_2}\mid x_1,x_2\rangle\langle x_1,x_2\mid\Psi\rangle$$

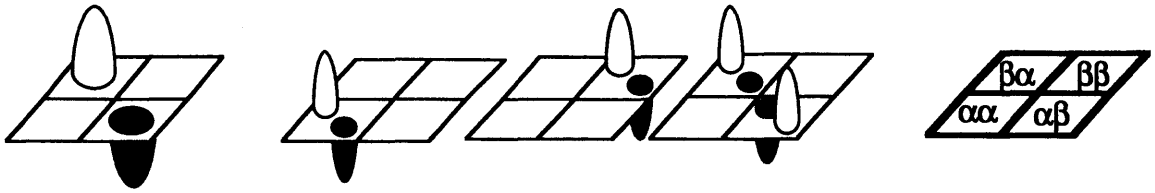
ただしここで，$\mid x_1, x_2>$ を座標のsuffixesの入れ替えに対し反対称化し，これにより電子間の交換相互作用が取り込まれたことになる。このような条件を満たす任意の（基底状態を含むような）初期波動関数を虚数時間発展[2]させることにより電子相関を全て取り込んだ基底状態が得られる。

$$\Psi(\tau)=\sum_n c_n e^{-\tau E_n}\Psi_n$$

さらに，このようにして得た基底状態を取り除くことにより，原理上は励起状態も求めることができる。

$$\Psi(\tau)=\exp\left(-\tau\left(1-\mid\Psi_0\rangle\langle\Psi_0\mid\right)H\left(1-\mid\Psi_0\rangle\langle\Psi_0\mid\right)\right)\Psi(0)$$

一次元二電子系の場合，先の基底に対する制限から，



の四通りの解が存在し，初めの解は一重項で，後ろの三者は縮退した三重項である。

実際に一次元水素分子系での一重項，三重項，励起一重項にたいし定性的には適切なポテンシャル曲線が得られた[3]。また，三次元に対しても，実空間メッシュの数の制限にも関わらず，一重項に対し，結合曲線が得られた。

この電子波束法は関数展開を介さない電子相関手法であるため，外場下での電子状態を特別な技術無しに記述可能である点や，時間依存現象に容易に適用可能である等の利点があり，実際，一重項二電子原子系の電場誘起イオン化過程等に既に用いられている[4]。

しかしながら明らかに計算コストの面から一般の多電子分子系への適用は困難であるので，現在密度汎関数法による一電子近似を導入し，一般化されたスピン密度汎関数法への拡張を行っている。

1）R.Kosloff, J.Phys. Chem. 87(1988)2087

2）R.Kosloff, and H.TAL-EZER, J.Phys. Chem. 87(1986)223

3)H.Nagao, M.Nakano, S.Yamanaka, D.Yamaki, I.Shigemoto, S.Kiribayashi, Y.Shigeta, and K.Yamaguchi, Int.J.Quantum. Chem. Symp. 30(1996)79

4）D.Bauer, Phys. Rev.A. 56(1997)3028

論文審査の結果の要旨

本研究は電子状態理論に関する二つの研究からなる。

一つは，ab initio スピン射影 Unrestricted Hartree Fock（APUHF）法に基づく電子相関手法の遷移金属錯体への応用である。その遷移金属化合物を扱うのに先立ち，有機化合物において，直接交換相互作用，超交換相互作用に対する手法論の有効性を調べるとともに，ホールをドープした際のスピン非局在効果を Valence Bond（VB）共鳴構造に基づき考察している。続いて，第一周期遷移金属 cation と methyl, methylene および methyne radical の結合様式を扱っている。自然軌道解析に基づきこれらの結合が，分子の解離曲線における結合領域に対応するσ結合と，解離領域と結合領域の中間に対応するπ結合の二通りの結合という描像を得るとともに，結合エネルギーに対する UHF ベースの各電子相関手法論の有効性を明らかにした。また，酸素架橋マンガン二量体のモデル計算においては，マンガンの酸化数，リガンドとマンガンの距離がその磁気的性質に及ぼす影響を APUHF に基づき調べ，マンガンの価数，リガンドマンガン距離によって，反強磁性と強磁性の spin cross over が起こる事を明らかにしている。また，窒素固定酵素の活性中心 FeMo-cofactor に対して，APUHF を用い，窒素分子と二核鉄との結合様式の観点から考察し，分極状態の質的な違いを確認した。

もう一つは time-dependent quantum mechanical（TDQM）wavepacket 法を電子系に適用した Electron wavepacket（EWP）法の考案および開発である。これにより断熱曲面上の核の自由度を扱う TDQM を電子系に拡張し，特に外場下や時間依存の電子状態の新たな手法を提供した。

従って，本研究は博士の学位論文として十分価値のあるものと認める。