

Title	Development of Hybrid DFT Method for Strongly Correlated Electron Systems and Its Application to Polynuclear Transition Metal Complexes
Author(s)	北河, 康隆
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/746
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	きたがわやすたか 北河康隆
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17524 号
学位授与年月日	平成15年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Development of Hybrid DFT Method for Strongly Correlated Electron Systems and Its Application to Polynuclear Transition Metal Complexes (強相関電子系のためのハイブリッド密度汎関数法の開発と多核遷移金属錯体への適用)
論文審査委員	(主査) 教授 山口 兆 (副査) 教授 大野 健 教授 江口 太郎 教授 平尾 俊一

論文内容の要旨

強相関電子系すなわち電子相関が強く効く系は、多核金属錯体における不安定な金属-金属 (d-d) 結合、混合原子価、有機強磁性、生体における水素結合系、電子伝達系、更には銅酸化物超伝導と様々なところにみられる。これらの系は科学的な興味のみならず、材料設計の観点からも非常に注目されている。しかしながら、これらの電子状態と様々な物性、反応等との関係の詳しい知見は未だ十分に得られておらず、その究明は現在重要な課題となっている。加えて、これらの系に対する電子状態の計算手法、解析法共に今だ完成してはおらず、こちらも目下の急務となっている。筆者は、これらの強相関電子系の中でもビラジカル構造を持つような系のスピンの磁気的な相互作用に着目し、その磁気的な相互作用を手掛かりとして電子状態を解明する事を試みた。具体的には(1)サイズの大きな強相関電子系におけるスピンの磁気的な相互作用、特に有効交換積分 (J_{ab}) 値を定量的に見積もる為の計算手法の開発を行い、(2)それを実在系に適用し、実験的に測定された J_{ab} 値と、比較対応させながら電子状態解析を行う、という事を行った。

1、強相関電子系のためのハイブリッド密度汎関数法の開発

本研究では、まずこれらの系の電子状態、特に磁気的な相互作用を解析する為の手法の開発を行った。密度汎関数理論 (DFT) は少ない計算機資源で巨大系の計算が可能であるが、従来の DFT では、これらの系の電子状態を正しく再現する事が出来ず、実験的に得られた J_{ab} 値を上手く再現する事が出来ない。そこで、 J_{ab} 値の定量的な考察のための DFT を開発した。これは、静的電子相関効果を非制限計算およびスピンプロジェクションで近似されているとし、より適切な動的電子相関の補正のために Hartree-Fock 法と DFT とを有効に融合 (ハイブリッド) するものである。ラジカルダイマーモデルを用いて、開発したハイブリッド DFT が高度な電子相関手法により得られた J_{ab} 値を再現する事が確認された。さらに、磁気軌道の不安定性を見積もる事により、ハイブリッドパラメータを決定できる可能性を示唆した。本研究のような、軌道の不安定性に着目しハイブリッドパラメータを求めるといった概念は現在のところ報告されていない。従って本研究は新規性のあるものと思われる。ここで開発したハイブリッド DFT を MEDF

(magnetic effective density functional) 法と呼ぶ。

2、ハイブリッド密度汎関数法の多核遷移金属錯体への適用

次に、開発したハイブリッド DFT (MEDF) 法を強相関電子系の一つである、直鎖多核遷移金属錯体へと適用した。この直鎖多核遷移金属錯体は、その中心部分に一次元上に並んだ金属イオンを含有する系であり、その特異的な結合に対する理学的興味のみならず、分子機能性材料への応用の可能性という観点からも、非常に注目されている。しかし、これらの錯体は系の大きさより、従来の高度な電子相関手法を用いた計算を行うことが困難であった。本研究では金属-金属 (d-d) 直接結合に着目した。これらの金属結合は非常に不安定であり、かつ金属上に局在したスピンの出現する。この金属イオン上の電子スピン間の J_{ab} 値を手掛かりとして電子状態を解析した。様々な Cotton 型直鎖二核金属錯体へと MEDF 法を適用し、実験的に得られた J_{ab} 値の定量的再現はもちろん、それらの理論的解釈を行う事が可能となった。例えば、配位子や金属が磁気的な相互作用に及ぼす影響の定量的な解析を可能とし、その原因を理論的に説明した。直鎖四核錯体ではこれまで理論的な J_{ab} 値の解析が行われた事がなく、本研究が世界で最初の例となった。この研究により、これまで示唆されてきた d-d 共役が実際に起りうる事が確認された。また、実験的な J_{ab} 値を手掛かりとして、錯体中の金属の価数の可能性を探ることも本研究では行われた。

論文審査の結果の要旨

本論文は、強相関電子系に対する理論的アプローチのための計算手法の開発から、実在系への適用および化学的考察までを行っている。具体的には、まず局在スピンの出現する系の磁気的な相互作用に着目し、有効交換積分値を定量的に解析する為のハイブリッド密度汎関数法を開発した。そして直鎖多核遷移金属錯体へと適用し、実験的に得られた錯体中の金属イオン間の有効交換積分値における、それぞれの配位子や金属イオンの寄与を定量的に見積もる事に成功した。磁気的な相互作用における各配位子の寄与などは、実験的にも明らかにする事は難しく、本研究では実験との相補的な研究により、直鎖多核遷移金属錯体の電子状態を明らかにしてゆく事に成功し、多くの新たな知見を得る事が出来た。また、本研究で開発されたハイブリッド密度汎関数法は、現在様々な強相関電子系へと適用されており、理論計算の発展にも寄与している。

以上のように本論文は、理論的側面からの直鎖多核金属錯体の研究に大きく貢献したのみならず、開発した手法は、今後も様々な強相関電子系の研究への寄与が見込まれる。よって博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。