

京都大学	博士 (工学)	氏名	黒川 悠索
論文題目	Theoretical Studies of Dinuclear Transition Metal Complexes and the Exact Solution of the Schrödinger Equation (遷移金属二核錯体及びシュレーディンガー方程式の厳密解に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は 2 部から構成されており、第 1 部では、二核遷移金属錯体について波動関数理論に基づく高精度な量子化学手法に基づいて行った理論的研究、第 2 部では、従来解くことが不可能とされていたシュレーディンガー方程式 (以下、S E) の厳密解に関する研究からなっている。周知のように遷移金属は d 電子を有し、そのため遷移金属錯体の構造、結合性、及び電子状態は典型元素化合物と大きく異なる。第 1 部では、それらの解明や分子設計を目的とした理論的研究をまとめたものである。S E は化学の基本的な方程式の一つであり、原子、分子の振る舞いはその解によって記述される。第 2 部では、S E の新しい解法に基づき二電子系 S E の波動関数を最も精密に求めた研究をまとめたものである。本論文は序論と結語の他に以下の 5 章から構成されている。</p> <p>第 1 章では、Cr-Cr<sub>4</sub> 重結合を有する Cr(II) 二核錯体 <b>1</b> についてその構造、結合性、及び電子状態を明らかにしている。一般に Cr-Cr 結合は Formal Shortness Ratio (FSR : 共有結合半径に対する結合長の比) から、他の金属-金属結合に比べ非常に短いとされている。それにもかかわらず、Cr-Cr 結合は非常に弱いことが知られている。本研究では、密度汎関数 (DFT) 法、CASSCF 法、及び MRMP2 法を用いて電子状態を検討している。DFT 法では Cr-Cr 結合を過小評価し、CASSCF 法では過大評価し、共に <b>1</b> の構造を正しく再現しないことが明らかとなった。MRMP2 法を用いると <b>1</b> の構造を正しく再現し、これらの結果から <b>1</b> の電子状態は、静的電子相関と動的電子相関の双方を正しく記述する必要のあることが明らかとなった。類似の Mo 錯体 <b>2</b> についても同様に検討した結果、<b>2</b> では静的電子相関の寄与は少ないことが示された。この違いは 3d と 4d 軌道の半径の違いに起因する。また、2 つの原子の価電子軌道の重なり積分に由来する新しい指標、Orbital Shortness Ratio (OSR) 値が提案された。この指標を用いることにより Cr-Cr 結合は長いこと、Mo-Mo 結合や N≡N 結合は短いことが示され、静的電子相関の寄与の大小と合致することが明らかとなった。</p> <p>第 2 章では、近年合成された、逆サンドイッチ型 Cr 二核錯体および V 二核錯体についてそれらの構造、結合性、及び電子状態を明らかにし、さらに他の第 1 遷移周期金属錯体の電子状態を理論的に予測している。逆サンドイッチ型錯体は、フェロセンに代表されるサンドイッチ型錯体とは逆に、二つの金属に有機配位子が挟まれた構造をとる。逆サンドイッチ型 Cr 二核錯体及び V 二核錯体はそれぞれ 7 重項と 5 重項をとり、有機金属錯体としては非常に高いスピン状態をとる興味深い錯体である。DFT 法を用いて電子状態を計算した結果、金属が Sc、Ti、V 及び Cr の場合、スピン状態はそれぞれ 1 重項、3 重項、5 重項、及び 7 重項を取り、実験結果を再現した。これらの結果は全て軌道相互作用の観点から説明されている。金属を Mn 及び Fe にすると汎関数の種類によって基底状態のスピン多重度が異なる。そのため MRMP2 法を用いて詳細に検討した結果、Mn 錯体は 9 重項、Fe 錯体は開殻 1 重項を取ることを明らかにしている。さらに、Fe 錯体を 2 電子酸化すると Mn 錯体と同様の電子配置をとり、9 重項をとることが予想されている。</p>			

氏名	黒川 悠索
----	-------

第3章では主に第2遷移周期金属の逆サンドイッチ型錯体のスピン状態について理論予測を行っている。DFT 計算を行った結果、金属が Y、Zr、及び Nb の場合、それぞれ 1 重項、3 重項、および 5 重項をとり、第 1 遷移周期のそれと同じスピン状態となる。しかし、金属が Mo 及び Tc ではそれぞれ 3 重項および 1 重項をとり、第 1 遷移周期の Cr および Mn 錯体とは異なり、低スピン状態を取った。これらについては DFT 法の他にも MRMP2 法でも検討されている。第 1 遷移周期と第 2 遷移周期で生じるこれらの違いは、3d 軌道と 4d 軌道の半径の違いから生じていることが MO ダイアグラムなどを用いた解析から明らかとなっている。以上のように、第 2 章および第 3 章の結果から、逆サンドイッチ型錯体は Mn での 9 重項が最大スピン多重度であることが明らかにされている。また、金属の種類を変えることで 1 重項から 9 重項まで任意のスピン状態をとる錯体の分子設計が提案されている。これらの予測は理論的結果に基づき実験に先駆けて提案されたものであり、その意義は大きい。

第 4 章では、従来の量子化学的手法とは全く異なる方法を用いて、水素分子の正確な波動関数を求めており、最も精密なエネルギー値が報告されている。近年、S E を近似なしに正確に解く方法として Free ICI 法が中辻により提案された。本章では回転楕円座標系を採用し、水素分子に適用することで Free ICI 法が原子系のみならず分子系にも適用可能であることが実証され、実際に波動関数が求められている。得られた波動関数は従来広く用いられてきた関数系とは異なり、全く新しい関数系から成り立っている。これらの関数は水素分子の結合状態を記述する上で重要であることが明らかにされている。さらに、得られた波動関数は、カusp条件やローカルエネルギーなど S E の厳密解が満たすべき必要条件も自動的に満たすことが示されている。一般に用いられている Gauss 型関数を用いて近似的に波動関数を求めても、カusp条件は満たさない。

第 5 章では、He 原子の正確な波動関数を求めており、42 桁という世界で最も精密なエネルギー値を報告している。He 原子の波動関数として、木下型の波動関数や、対数関数を用いたシュバルツ型が知られているが、本章では指数積分関数  $Ei(x)$  を用いることでより速く正確な波動関数が得られることを示している。この  $Ei$  型波動関数は他の波動関数のように研究者の直感で選ばれたものではなく、Free ICI 理論と逆ハミルトニアン理論から自動的に導かれたものである。さらに  $Ei$  型波動関数は、対数型波動関数の持つ欠点を克服する一方、利点も併せ持つことが数学的に示されている。従来の量子化学的手法では、基底関数の軌道指数は変分の対象であることから最適化する必要があるが、 $Ei$  型波動関数を用いた場合、軌道指数の最適化は行わなくてもエネルギー値は変化しないことが示されている。さらに He 原子だけでなく、他の 2 電子系に対しても有用であることが示されている。4 章及び 5 章における Free ICI 法を用いた研究は従来の量子化学的手法を根本から覆す可能性を秘めた革新的な研究であり、今後の発展が期待される。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は2部構成であり、第1部では、遷移金属二核錯体について波動関数理論に基づく高精度量子化学手法を用いて行った理論的研究を、第2部では、従来解くことが不可能とされていた2電子系のシュレーディンガー方程式(以下、SEと略す)の厳密解に関する研究が報告されている。

第1部には1~3章が含まれており、主にDFT法及びMRMP2法が用いられている。第1章ではCr-Cr<sub>4</sub>重結合を有するCr二核錯体の理論的研究が行われ、構造、結合性、および電子状態を明らかにしており、金属間結合距離を議論する指標としてOSR(Orbital Shortness Ratio)値を提案している。第2及び第3章では、逆サンドイッチ型二核遷移金属錯体について理論的検討がなされている。第2章では第1遷移周期金属錯体、特にCr二核錯体の電子状態が詳細に検討されており、なぜ7重項という高スピン状態を取るのか、MOダイアグラムから明快に説明されている。さらに、逆サンドイッチ型Mn二核錯体およびFe二核錯体がそれぞれ9重項および1重項を取ることが理論的に予測されている。第3章では第2遷移周期金属の逆サンドイッチ型二核錯体について検討されている。MoおよびTc二核錯体が第1遷移周期金属錯体とは異なり低スピン状態を取るなどが報告されており、その理由が明らかにされている。

第2部には4、5章が含まれている。中辻により提案されたFree ICI法を水素分子及びHe型原子に適用し、近似を用いることなくSEを厳密に解いており、これまでで最も精密なエネルギー値を報告している。第4章では実際に得られた水素分子の波動関数について検討がなされており、カスプ条件を満たしていることや、従来とは全く異なる関数系から成り立っていることなどが示されている。第5章では、He型原子の波動関数として指数積分関数を用いると、従来用いられてきた関数に存在したいくつかの欠点が克服され、物理的にも正しい描像を与えることなどが示されている。

以上、要するに本論文ではCr-Cr<sub>4</sub>重結合をもつCr二核錯体と逆サンドイッチ型Cr二核錯体について詳細に検討を行い、構造、結合性、電子状態が明らかにされ、さらに類似の金属錯体について電子状態やスピン状態の理論的予測が示されている。また、分子や二電子原子について、SEを厳密に解く方法を確認し、正確な波動関数に関する多くの知見が示されている。これらの成果は、今後の理論化学分野に多大な貢献をもたらすものと期待され、当該分野において学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月26日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。