

論文の内容の要旨

論文題目 希土類錯体の電子状態に関する理論的研究

氏名 土屋敬史

希土類の最も大きな特徴は、原子番号とともに数を増していく 4f 電子にある。4f 軌道は、強く内側に収縮し、擬縮退した軌道系を形成する。希土類に見られる数多くの特異性の多くは、これら 4f 軌道を開殻的に占有していく 4f 電子に起因する。この、s, p, d 電子系とは著しく異なった 4f 電子系の新しい化学に対して現在、実験的にも理論的にも大きな関心が集まっている。しかしながら、4f 電子を中心とした複雑な電子相関と、大きな相対論的効果は、*ab initio* 理論化学計算を著しく困難にする。近年急速に注目を集めるようになった希土類系の理論化学の舞台には、それらを満足に扱うための道具すら揃えられておらず、希土類系に対する興味ある実験が精力的に行われている一方で、その理論的な取り組みはこれまで限られたものしか成されていない。

本研究で、一連の希土類錯体 LnX_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) に対する理論化学計算をおこなった。その中で、これまでの化学的常識とは著しく異なった 4f 電子系の特異的な性質を明らかにした。この錯体系は、興味ある研究対象とし

て古くから広範に実験が行われてきた。専らの関心はその基底状態の平衡構造に注がれており、平面構造(D_{3h})とピラミッド型(C_{3v})との間で、多くの議論が戦われてきた。本研究では、実験的手法のみでは困難なこれら錯体系の基底状態の平衡構造の決定を、*ab initio* 量子化学計算によって行い、また、電子状態に対する理論的知見を与えた。

基底状態は、 D_{3h} の構造で安定で、 LnCl_3 (LnF_3)の結合長は、2.2~2.5 Å (2.2~2.0 Å) と原子番号とともに単調に減少した。Ln 上の電荷は、 LnCl_3 では 1.6~1.2 と単調減少したのに対し、 LnF_3 では 2.1~2.2 のほぼ一定の値を保った。4f 電子数は原子番号とともに 0~14 まで 1 つずつ増加し、high-spin の電子構造が最安定であった。結合様式は主にイオン性の結合であるが、5d 軌道が関与する共有結合的な性格も強く見られた。4f 軌道は結合にはほとんど関与していない。4f 軌道の電子占有の方法について、これまでの化学的常識とは異なった特異的な傾向を発見した。Fig.1 に示すように、前半(1~7 個)の電子はエネルギーの低い方から順に軌道を占有していくが、後半(8~14 個)の電子はエネルギーの高い方の軌道から順に占有していく。この s, p, d 電子とは著しく異なった電子占有の方式は、強く収縮し、擬縮退系を成す 4f 軌道に特徴的な現象であり、同じ軌道を占有する 2 つの電子間の強い自己反発相互作用により、軌道のエネルギーが大きく不安定化するために起こることを理論的に解明した。

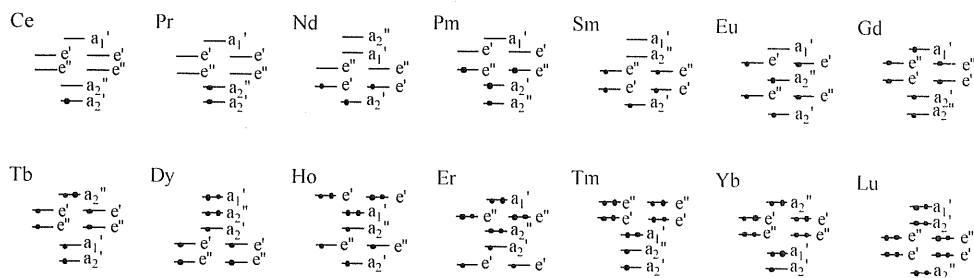


Figure 1. The 4f-electron configurations of the ground state for the respective LnCl_3 calculated by the UHF method; the first seven electrons occupy f-orbitals one by one from the lowest one upward; the following seven electrons from the highest one downward.

LnCl_3 の各錯体において擬縮退した電子状態は 2~14kJ/mol と極めて小さい幅で分裂する一方、spin-orbit 相互作用の効果は 30~130kJ/mol にもおよび、非常に重要な影響を持つことがわかった。そこで、 LnCl_3 に対し、擬縮

退および spin-orbit 相互作用の両方の効果を考慮した総合的な電子状態を取り扱うための理論を組み立て、それを計算した。CeCl₃ を例として Fig.2 に示す。大きな2つの状態群への分裂は spin-orbit 相互作用によるものであり、さらにその中で擬縮退系を形成する電子状態群が見られる。すなわちその描像は、spin-orbit 相互作用によって 30~130kJ/mol の幅で分裂した電子状態群のそれぞれが、2~14kJ/mol の幅で擬縮退系を形成するというものであり、希土類に対する spin-orbit 相互作用の重要性が顕著であることを解明した。

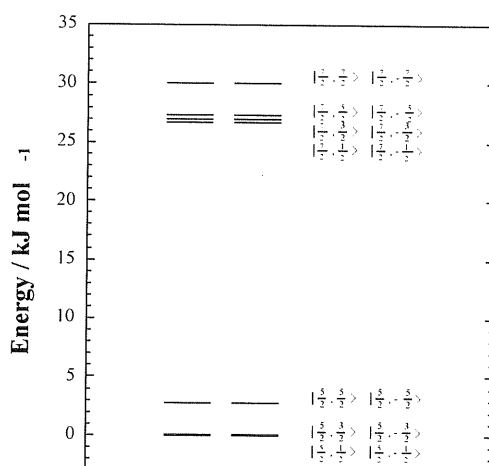


Figure 2. Energy levels of the spin-orbit coupled states, including 14 states for CeCl₃.

理論計算の精度は、使われる基底関数に大きく依存する。これまでの化学の対象であった軽元素に対しては、十分な精度と信頼性を持った基底関数が整備されている一方で、理論化学的には近年急速に興味の対象となってきた重原子に対しては、十分な信頼をおける基底関数はほとんどない。重原子系においては、相対論的な効果が著しく重要になり、これまでの非相対論的な方法で決められた基底関数では、もはや満足できる結果は得られない。益々対象を広げていくこれからの理論化学の発展のためにも、非常に高精度な相対論的基底関数が現在、必要不可欠である。本研究では、Third-order Douglas-Kroll (DK3) 法により、高次の相対論的効果までを考慮した、高精度な相対論的基底関数を開発した。全ての元素に対して同じ精度での取り扱いを保証するため、原子番号 1~103 までの全元素に対して基底関数を決定した。

先ず、周期表の最も右端に位置する元素（希ガス、ローレンシウム）に対

し、基底関数の大きさ、すなわち最少且十分な primitive 関数の数を決定した。その数を、同周期の元素に対して適用し、全元素に対して exponent の最適化を行なった。以上の手続きは、全元素に対する基底関数の等しい精度と品質を保証する。開発した基底関数を適用し、Cu, Ag, Au の分子系 (CuH, AgH, AuH, Cu₂, Ag₂, Au₂) の基底状態に対する計算を行い、分光学的定数を求めた。SCF, MP2, CCSD 及び CCSD(T)の各レベルによる相対論的、非相対論的な計算を行った。Basis set superposition error(BSSE)を counterpoise 法によって見積もり、補正したが、いずれの計算においても BSSE はほとんど見られなかった。

Table I. Bond lengths (R_e), harmonic frequencies (ω_e) and dissociation energies (D_e) for the ground states of CuH, AgH and AuH calculated by the relativistic (DK3) and nonrelativistic (NR) CCSD(T).

	Method	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	D_e / eV
CuH	NR	1.481	1881	2.64
	DK3	1.456	1957	2.75
	Exptl.	1.463	1941	2.75
AgH	NR	1.694	1570	2.14
	DK3	1.618	1761	2.33
	Exptl.	1.618	1760	2.39
AuH	NR	1.743	1587	2.09
	DK3	1.526	2328	3.15
	Exptl.	1.524	2305	3.36

Table II. Bond lengths (R_e), harmonic frequencies (ω_e) and dissociation energies (D_e) for the ground states of Cu₂, Ag₂ and Au₂ calculated by the relativistic (DK3) and nonrelativistic (NR) CCSD(T).

	Method	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	D_e / eV
Cu ₂	NR	2.267	251.1	1.80
	DK3	2.234	265.8	1.91
	Exptl.	2.219	266.5	2.08
Ag ₂	NR	2.647	164.8	1.38
	DK3	2.564	187.9	1.56
	Exptl.	2.53	192	1.66
Au ₂	NR	2.752	126.4	1.39
	DK3	2.494	188.6	2.17
	Exptl.	2.472	191	2.29

CCSD(T)のレベルの計算では、どの分子に関しても実験値を非常に高精度で再現した。Table I (CuH, AgH, AuH)、Table II (Cu₂, Ag₂, Au₂)に示すように、重原子になるほど相対論的効果が重要になるが、開発した相対論的基底関数は、重原子においては必要不可欠な相対論的効果を非常に精度良く考慮できることが示された。

これまでの研究で、我々は相対論的効果を高精度に考慮するための方法を手に入れた。次の課題は、希土類の複雑な電子相関を取り扱う手段を獲得することである。内殻の多くの電子をポテンシャルで置き換える Effective Core Potential(ECP)法は、多電子系の理論計算に有効な解決を与えてくれた。高度な電子相関が必要な 4f 電子系に対しては、その有用性は大きい。特に、ECP のひとつのグループである Model potential(MP)法は valence 軌道の node 構造を正確に保ち、内側に強く収縮した 4f 軌道の理論計算においてより優れた威力を発揮する。本研究では、希土類に対し、DK3 法により高次の相対論的効果を考慮した Ab Initio Model Potential (DK3-AIMP)の開発を行った。

DK3-AIMP は、クーロンポテンシャル、交換演算子、core shifting 演算子の3つの部分からなっている(1)。

$$\hat{\mathbf{V}}^{DK3-AIMP} = \mathbf{V}_{coul}^{MP} + \hat{\mathbf{V}}_{exch}^{MP} + \hat{\mathbf{P}}_{core}^{MP} \quad (1)$$

クーロンポテンシャルは、ガウス型関数の和にフィッティングされ(2)、交換演算子は、任意の基底関数系を用い(3)のように演算子の形で表わされる。core shifting 演算子は、内殻軌道と軌道エネルギーからなる(4)。

$$\mathbf{V}_{coul}^{MP} = -\frac{N^{core}}{r_i} + 2\sum_c \hat{\mathbf{J}}_c \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{r} \sum_k c_k \exp(-\alpha_k r^2) \quad (2)$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{exch}^{MP} = -\sum_c \hat{\mathbf{K}}_c \quad \longrightarrow \quad \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \sum_a \sum_b |\chi_{a,lm}\rangle \mathbf{S}^{-1} \mathbf{K} \mathbf{S}^{-1} \langle \chi_{b,lm} | \quad (3)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_{core}^{MP} = \sum_c (-2\varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \quad (4)$$

本研究では、希土類(Ce~Lu)の valence 電子構造 [(5s)²(5p)⁶(4f)ⁿ(5d)¹(6s)²]を持つ状態に対し、AIMP 及び valence 基底関数を決定した。クーロンポテンシャルは 13 項のガウス型関数にフィッティングし、(4)式中の内殻軌道と軌道エネルギーを記述するのに、先に開発した相対論的基底関数を用いた。開発した AIMP を用いた計算において、原子の valence 軌道のエネルギー及び期待値(<r>)は、all electron 計算によるものを非常に良い精度で再現した。開発した AIMP の分子計

算に対する適用性を示すため、CeO (f=1), EuO (f=7), YbO (f=14)に対し、AIMP計算によって求めた基底状態の分光学的定数を、all electron(AE)計算による結果と比較して Table III に示す。SCF 及び電子相関を考慮した CISD+Q のいずれの計算においても、AIMP の結果は all electron の結果を高い精度で再現した。

Table III. Spectroscopic constants of ground states of CeO ($^3\Phi$), EuO ($^3\Sigma^-$), YbO ($^1\Sigma^+$).

	AIMP			AE		
	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	D_e / eV	$R_e / \text{\AA}$	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	D_e / eV
CeO						
SCF	1.809	870.3	4.56	1.804	879.8	4.50
CISD+Q	1.831	831.7	6.93	1.829	836.4	6.93
EuO						
SCF	1.905	724.1	1.09	1.904	731.8	1.17
CISD+Q	1.891	726.4	3.70	1.894	719.6	3.77
YbO						
SCF	1.885	730.2	0.16	1.882	738.7	0.20
CISD+Q	1.870	672.7	2.30	1.870	668.5	2.56

希土類系に対する理論化学計算の難しさは、大きな相対論的効果と、擬縮退した 4f 軌道系の存在にある。これらは、数多くの興味ある性質が実験的には古くから調べられてきた希土類の化学に対する ab initio 理論計算の進出を強く妨げてきた。本研究の前半で行なった一連の希土類錯体に対する理論化学計算のなかで、これまでの s, p, d 電子系の常識とは著しく異なった 4f 電子系の特徴が明らかになった。希土類の興味ある多くの特異性を明らかにするためには、これら 4f 電子の性質をより詳細に理解し、新しい 4f 電子の理論化学を創り上げることが必要であろう。ところが、希土類に対する理論計算は未だ成熟した分野ではなく、高精度な相対論的効果、高度の電子相関を考慮した計算はこれまで極めて困難であった。本研究で開発した相対論的基底関数は、希土類系に対する相対論的効果のより高精度な取り扱いを可能にした。そしてそれを応用して作られた相対論的 AIMP は、高精度な相対論的効果をより高レベルの理論化学計算の中で考慮することを可能にした。それらとともに、今後益々盛んになるであろう新しい 4f 電子の理論化学の飛躍的な発展の端緒と成り得るものに違いない。